This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hitoshi ARITA, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED:

HEREWITH

FOR:

INK FOR INK JET RECORDING, INK JET RECORDING METHOD, INK CARTRIDGE AND INK JET

RECORDING APPARATUS

 $\frac{1}{N_{i}}$

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- □ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- □ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

| COUNTRY | APPLICATION NUMBER | MONTH/DAY/YEAR |
|---------|--------------------|--------------------|
| JAPAN | 2000-299728 | September 29, 2000 |
| JAPAN | 2001-003082 | January 10, 2001 |

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- are submitted herewith
- will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number.

 Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed; and
 - (B) Application Serial No.(s)
 - are submitted herewith
 - will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No.

C. Irvin McClelland Registration Number 21,124

24,618



22850

Tel. (703) 413-3000 Fax. (703) 413-2220 (OSMMN 10/98)

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 9月29日

出願番号

Application Number:

特願2000-299728

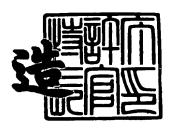
出 願 人
Applicant(s):

株式会社リコー

2001年 7月27日

特 許 庁 長 官 Commissioner, Japan Patent Office





特2000-299728

【書類名】 特許願

【整理番号】 0003995

【提出日】 平成12年 9月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明の名称】 インクジェット記録用インク、インクカートリッジ、イ

ンクジェット記録方法及びインクジェット記録装置

【請求項の数】 26

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー

内

【氏名】 有田 均

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー

内

【氏名】 長田 延崇

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー

内

【氏名】 永井 希世文

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー

内

【氏名】 村上 格二

【特許出願人】

【識別番号】 000006747

【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代表者】 桜井 正光

【代理人】

【識別番号】

100105681

【弁理士】

【氏名又は名称】

武井

秀彦

【手数料の表示】

【納付方法】

予納

【予納台帳番号】

039653

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9808993

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録用インク、インクカートリッジ、インクジェット記録方法及びインクジェット記録装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 インクと接する部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかで形成されるインクジェットプリンタに用いるインクにおいて、インクに腐食防止剤を含有し、かつ下記一般式(式1)で表わされるホスホニウムイオンを含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

【化1】

(但し、式1において、Ra、Rb、Rc、Rdは炭素数1ないし4の直鎖状、 分岐状、環状アルキル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン化アルキル基、置換 または無置換のフェニル基を表し、X⁻は対イオンを表す。)

【請求項2】 対イオンがヒドロキシルイオンであることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項3】 インクと接する部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかで形成されるインクジェットプリンタに用いるインクにおいて、下記一般式(式2)で表わされるアセチレン系化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

【化2】

$$H_3C$$
— CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 H_3C — CH — CH_2 — C — C — CH_2 — CH — CH_3
 CH_2 $CH_$

(式中、m、nは0~20の整数を表す。)

【請求項4】 インクと接する部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかで形成されるインクジェットプリンタに用いるインクであって、カチオン性化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項5】 カチオン性化合物が、カチオン性樹脂、カチオン性界面活性 剤であることを特徴とする請求項4に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項6】 インクと接する部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかで形成されるインクジェットプリンタに用いるインクであって、カチオン性の色材を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項7】 カチオン性の色材が、カチオン性染料、カチオン性カーボンブラック、カチオン性顔料であることを特徴とする請求項5に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項8】 インクと接する部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかで形成されるインクジェットプリンタに用いるインクであって、樹脂で包含された

色材か、あるいは色材で着色された有色樹脂微粒子を含有することを特徴とする インクジェット記録用インク。

【請求項9】 色材が染料または/および顔料であることを特徴とする請求項8に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項10】 インクと接する部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかで形成されるインクジェットプリンタに用いるインクであって、インク中のアルカリ金属の含有量の合計が700ppm以下でかつ、インク中に含まれるアニオン性化合物の当量に対し、30%以上の上記一般式(式1)で表わされるホスホニウムイオンを含むことを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項11】 インクと接する部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかで形成されるインクジェットプリンタに用いるインクであって、インク中のアルカリ金属の含有量の合計が700ppm以下でかつ、インク中に含まれるアニオン性化合物の当量に対し、30%以上の上記一般式(式2)で表わされるアセチレン系化合物を含むことを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項12】 インクと接する部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかで形成されるインクジェットプリンタに用いるインクであって、インク中のアルカリ金属の含有量の合計が700ppm以下でかつ、インク中に含まれるアニオン性化合物の当量に対し、30%以上のカチオン性化合物を含むことを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項13】 インクと接する部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかで形成されるインクジェットプリンタに用いるインクであって、インク中のアル

カリ金属の含有量の合計が700ppm以下でかつ、インク中に含まれるアニオン性化合物の当量に対し、30%以上のカチオン性の色材を含むことを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項14】 インクのpHが7から10の範囲にあることを特徴とする 請求項1乃至13の何れか1に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項15】 液室部材の部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかより形成されたインクジェットプリンタに用いることを特徴とする請求項1乃至14の何れか1に記載のインクジェット用記録インク。

【請求項16】 流体抵抗部の部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかより形成されたインクジェットプリンタに用いることを特徴とする請求項1乃至14の何れか1に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項17】 振動板の部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかより形成されたインクジェットプリンタに用いることを特徴とする請求項1乃至14の何れか1に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項18】 ノズルの部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石 灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒 化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかより形成されたインクジェットプリンタに用いることを特徴とする請求項1乃至14の何れか1に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項19】 液室部材の部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかより形成されたインクジェットプリンタと、請求項1乃至18の何れか1に記載のイ

ンクジェット記録用インクを用いて記録を行なうことを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項20】 流体抵抗部の部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかより形成されたインクジェットプリンタと、請求項1乃至18の何れか1に記載のインクジェット記録用インクを用いて記録を行なうことを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項21】 振動板の部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石 灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒 化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかより形成されたインクジェットプリンタと、請求項1乃至18の何れか1に記載のインクジェット記録用インクを用いて記録を行なうことを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項22】 ノズルの部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石 灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒 化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかより形 成されたインクジェットプリンタと、請求項1乃至18の何れか1に記載のイン クジェット記録用インクを用いて記録を行なうことを特徴とするインクジェット 記録方法。

【請求項23】 液室部材、流体抵抗部、振動板、ノズルをエッチング処理、サンドプラスト処理、エキシマレーザー加工、ドリル加工することにより溝を形成したインクジェットプリンタを用いることを特徴とする請求項12乃至19の何れか1に記載のインクジェット記録方法。

【請求項24】 記録液を収容した記録液収容部を備えた記録液カートリッジにおいて、前記記録液が請求項1乃至15のいずれか1に記載の記録液であることを特徴とする記録液カートリッジ。

【請求項25】 記録液を収容した記録液収容部と、記録液滴を吐出させる ためのヘッド部を備えた記録液カートリッジにおいて、前記記録液が請求項1乃 至18のいずれか1に記載の記録液であることを特徴とする記録液カートリッジ

【請求項26】 記録液を収容した記録液収容部と、記録液滴を吐出させる ための記録ヘッドとを有する記録液カートリッジを備えたインクジェット記録装 置において、前記記録液が請求項1乃至18のいずれか1に記載の記録液である ことを特徴とするインクジェット記録装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明はインクジェット記録において、インクと接する部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかで形成されるインクジェットプリンタに用いるインク及びインクジェット記録方法に関する。

[0002]

【従来の技術】

近年、インクジェット記録方式は本体が小型で価格が安く、低ランニングコスト、低騒音といった利点から近年急速に普及しており、電子写真用転写紙、印刷用紙、タイプライター用紙、ワイヤードットプリンター用紙、ワードプロセッサー用紙、レター用紙、レポート用紙等種々のノンコートな普通紙に印字可能なインクジェットプリンタも市場に投入されている。

微細加工のしやすさ、加工精度、プロセス等からガラス又は更にシリコン、シ リコン酸化物を使用したインクジェットプリンタがある。

[0003]

このようなインクジェットプリンタに用いられるインクとしては、一般に溶媒に分散または溶解する着色剤および湿潤剤一多価アルコールまたはそのエーテル類一と溶媒より構成され、必要に応じて浸透剤、防カビ剤、防腐剤、分散剤等を含有するが、このインクを上記のガラス又は更にシリコン、シリコン酸化物を使用したインクジェットプリンタに充填し長時間使用あるいは放置すると、インク

に接しているガラス又は更にシリコン、シリコン酸化物が溶出する。

そのため、インクジェットプリンタの設計精度が落ちるため、インク滴の大きさやインク滴の吐出速度が変化し画像品質を低下させたり、最悪の場合は吐出不良が発生する。また接合部でのガラス又は更にシリコン、シリコン酸化物の溶出により接合強度が低下するため、吐出不良や最悪の場合、接合部が剥がれて故障する。

特に、液室部材がガラス又はシリコン、シリコン酸化物で構成されるインクジェットプリンタでは、精密さが要求される液室の寸法精度が落ちるため、上述した問題が顕著に発生する。

[0004]

流体抵抗がガラス又はシリコン、シリコン酸化物で構成されるインクジェット プリンタでは、ガラス又はシリコン、シリコン酸化物の溶出により流体抵抗が変 化してしまい、インク滴の大きさやインク滴の吐出速度の変化が顕著に起こり画 像品質を低下させたり、最悪の場合は吐出不良が発生する。

振動板がガラス又はシリコン、シリコン酸化物で構成されるインクジェットプリンタでは、振動板の厚さが減少するためインク滴の大きさやインク滴の吐出速度が変化したり吐出不良が発生するため画像品質を低下させたり、最終的には振動板が薄くなるため振動に耐えられず破損する。

ノズルがガラス又はシリコン、シリコン酸化物で構成されるインクジェットプリンタでは、ノズルの径が大きくなるため、インク滴の大きさやインク滴の吐出 速度が変化したり吐出不良が発生するため画像品質を低下させる。

[0005]

一方、ガラス又はシリコン、シリコン酸化物が溶出してきたインクでは、着色 剤の溶解あるいは分散安定性が低下し着色剤が析出して目詰まり等を引き起こす 。また、溶出してきたガラス又はシリコン、シリコン酸化物自体も水等の溶媒の 蒸発によって過飽和状態となって、ノズル表面等で析出し目詰まりを引き起こす

現状ではこれら問題が解決されていないため、例えば、あらかじめ充填されているインクがなくなったときに一緒にヘッドも交換するなど比較的短期間しか使

用することができなかった。

[0006]

これらを解決するためインクジェットプリンタとしては、特開平5-155023号公報、WO98-42513号公報等に記載されているようにガラス、又は更にシリコン、シリコン酸化物の上にSiN、TiN、TiO等の無機物や有機物の層を設けて防止する方法がある。これは、ガラス又はシリコン、シリコン酸化物の溶出を防止する効果はあるものもあるが、製造で工程が増えるため多大なコストがかかり、非常に高価なインクジェットプリンタとなってしまう。また、これらの膜は、ピンホールが発生しやすく均一に形成することは困難であり、膜に欠陥が生じることが多い。またヘッドの方式や構造によっては、膜の形成自体を工程に取り入れることができない場合もある。更に、最近の実験では、ブラック染料のある種の染料ではこれらの層を設けても溶出が防げないことが明らかとなってきており、他の色材でも長期的には規格値を超える溶出に至る場合も確認されている。

[0007]

インクとしては、特開平9-123437号公報でインク中に尿素を添加することで、ガラス又はシリコン、シリコン酸化物が溶出してもインク中に安定して溶解させ析出を防止する方法が提案されているが、ガラス又はシリコン、シリコン酸化物の溶出そのものを防止する効果はないため、ガラス又はシリコン、シリコン酸化物を精度の求められる部分に使用することはできない。

そのため、ガラス又はシリコンあるいは熱酸化等で比較的容易に膜を形成できるシリコン酸化物、更にはシリコン、シリコン酸化物の上にSiN、TiN、TiO等の無機物や有機物の層を設けて基板でも溶出しないインクが要求される。

特公平7-51687号公報では、ナトリウムイオンの含有量が規定されたインクが記載されている。また特開平5-331391号公報では、ナトリウム、カリウムの含有量が規定されており、同様に特開平8-333542号公報、特開平9-25441号公報ではそれぞれナトリウム、カリウムの含有量が規定されたインクが記載されている。

また、我々は、特許第1677642号公報でインク中に特定の染料とその力

ウンターイオンとして第四級アンモニウムを含有するインクを提案しており、特 許2085163公報でインク中に染料と第四級ホスホニウムイオンを含有する インクを提案している。

これらは目詰まりやコゲーション、保存安定性等の課題に対し提案されているが、インクと接するガラス又はシリコン、シリコン酸化物、更にはシリコン、シリコン酸化物の上にSiN、TiN、TiO等の無機物や有機物の層を設けて基板の溶出の防止について十分に検討されていなく、実際にこれらのインクを使用してもガラス又はシリコン、シリコン酸化物の溶出という課題を解決することはできなかった。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこのような状況に鑑みてなされたもので、インクと接する部材の少なくとも一部がガラス又は更にシリコン、シリコン酸化物のいずれかで形成されるインクジェットプリンタに用いるインクジェット記録用インクとして、インクと接するガラス、シリコン、シリコン酸化物の溶出を防止することにより、インク滴の大きさやインク滴の吐出速度の変化、吐出不良を防止し、かつインクの分散又は溶解安定性の優れたインクジェット記録用インクを提供することを目的とする。

[0009]

【課題を解決するための手段】

上記課題は、本発明の(1)「インクと接する部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかで形成されるインクジェットプリンタに用いるインクであって、インクに腐食防止剤を含有し、かつ下記一般式(式1)で表わされるホスホニウムイオンを含有することを特徴とするインクジェット記録用インク;

[0010]

【化3】

(但し、式1において、Ra、Rb、Rc、Rdは炭素数1ないし4の直鎖状、分岐状、環状アルキル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン化アルキル基、置換または無置換のフェニル基を表し、X⁻は対イオンを表す。)」、(2)「対イオンがヒドロキシルイオンであることを特徴とする前記第(1)項に記載のインクジェット記録用インク」、(3)「インクと接する部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかで形成されるインクジェットプリンタに用いるインクであって、下記一般式(式2)で表わされるアセチレン系化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク;

【化4】

(式中、m、nは0~20の整数を表す。)」、(4)「インクと接する部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化

チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかで形成されるインクジェットプリンタに用 いるインクであって、イオン性化合物を含有することを特徴とするインクジェッ ト記録用インク」、(5)「カチオン性化合物が、カチオン性樹脂、カチオン性 界面活性剤であることを特徴とする前記第(4)項に記載のインクジェット記録 用インク」、(6)「インクと接する部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソ ーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化 膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれか で形成されるインクジェットプリンタに用いるインクであって、カチオン性の色 材を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク」、(7)「カチオ ン性の色材が、カチオン性染料、カチオン性カーボンブラック、カチオン性顔料 であることを特徴とする前記第(5)項に記載のインクジェット記録用インク」 、(8)「インクと接する部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガ ラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チ タン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかで形成され るインクジェットプリンタに用いるインクであって、樹脂で包含された色材か、 あるいは色材で着色された有色樹脂微粒子を含有することを特徴とするインクジ エット記録用インク」、(9)「色材が染料または/および顔料であることを特 徴とする前記第(8)項に記載のインクジェット記録用インク」、(10)「イ ンクと接する部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性 ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジル コニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかで形成されるインクジェ ットプリンタに用いるインクであって、インク中のアルカリ金属の含有量の合計 が700ppm以下でかつ、インク中に含まれるアニオン性化合物の当量に対し 、30%以上の上記一般式(式1)で表わされるホスホニウムイオンを含むこと を特徴とするインクジェット記録用インク」、(11)「インクと接する部材の 少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリ コン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チ タン膜、窒化シリコン膜のいずれかで形成されるインクジェットプリンタに用い るインクであって、インク中のアルカリ金属の含有量の合計が700ppm以下

でかつ、インク中に含まれるアニオン性化合物の当量に対し、30%以上の上記 一般式(式2)で表わされるアセチレン系化合物を含むことを特徴とするインク ジェット記録用インク」、(12)「インクと接する部材の少なくとも一部が硼 珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン 、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコ ン膜のいずれかで形成されるインクジェットプリンタに用いるインクであって、 インク中のアルカリ金属の含有量の合計が700ppm以下でかつ、インク中に 含まれるアニオン性化合物の当量に対し、30%以上のカチオン性化合物を含む ことを特徴とするインクジェット記録用インク」、(13)「インクと接する部 材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶 シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸 化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかで形成されるインクジェットプリンタに 用いるインクであって、インク中のアルカリ金属の含有量の合計が700ppm 以下でかつ、インク中に含まれるアニオン性化合物の当量に対し、30%以上の カチオン性の色材を含むことを特徴とするインクジェット記録用インク」、(1 4) 「インクのpHが7から10の範囲にあることを特徴とする前記第(1)項 乃至第(13)項の何れか1に記載のインクジェット記録用インク」、(15) 「液室部材の部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性 ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジル コニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかより形成されたインクジ エットプリンタに用いることを特徴とする前記第(1)項乃至第(14)項の何 れか1に記載のインクジェット用記録インク」、(16)「流体抵抗部の部材の 少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリ コン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チ タン膜、窒化シリコン膜のいずれかより形成されたインクジェットプリンタに用 いることを特徴とする前記第(1)項乃至第(14)項の何れか1に記載のイン クジェット記録用インク」、(17)「振動板の部材の少なくとも一部が硼珪酸 ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シ リコン酸化膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜

のいずれかより形成されたインクジェットプリンタに用いることを特徴とする前記第(1)項乃至第(14)項の何れか1に記載のインクジェット記録用インク」、(18)「ノズルの部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかより形成されたインクジェットプリンタに用いることを特徴とする前記第(1)項乃至第(14)項の何れか1に記載のインクジェット記録用インク」によって達成される。

[0012]

また、上記課題は、本発明の(19)「液室部材の部材の少なくとも一部が硼 珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン 、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコ ン膜のいずれかより形成されたインクジェットプリンタと、前記第(1)項乃至 第(18)項の何れか1に記載のインクジェット記録用インクを用いて記録を行 なうことを特徴とするインクジェット記録方法」、(20)「流体抵抗部の部材 の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シ リコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化 チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかより形成されたインクジェットプリンタと 、前記第(1)項乃至第(18)項の何れか1に記載のインクジェット記録用イ ンクを用いて記録を行なうことを特徴とするインクジェット記録方法」、(21)「振動板の部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性 ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジル コニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかより形成されたインクジ エットプリンタと、前記第(1)項乃至第(18)項の何れか1に記載のインク ジェット記録用インクを用いて記録を行なうことを特徴とするインクジェット記 録方法」、(22)「ノズルの部材の少なくとも一部が硼玤酸ガラス、ソーダ石 灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒 化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかより形 成されたインクジェットプリンタと、前記第(1)項乃至第(18)項の何れか 1に記載のインクジェット記録用インクを用いて記録を行なうことを特徴とする

インクジェット記録方法」、(23)「液室部材、流体抵抗部、振動板、ノズルをエッチング処理、サンドブラスト処理、エキシマレーザー加工、ドリル加工することにより溝を形成したインクジェットプリンタを用いることを特徴とする前記第(12)項乃至第(19)項の何れか1に記載のインクジェット記録方法」によって達成される。

[0013]

さらにまた、上記課題は本発明の(24)「記録液を収容した記録液収容部を備えた記録液カートリッジにおいて、前記記録液が前記第(1)項乃至第(15)項のいずれか1に記載の記録液であることを特徴とする記録液カートリッジ」、(25)「記録液を収容した記録液収容部と、記録液滴を吐出させるためのヘッド部を備えた記録液カートリッジにおいて、前記記録液が前記第(1)項乃至第(18)項のいずれか1に記載の記録液であることを特徴とする記録液カートリッジ」、(26)「記録液を収容した記録液収容部と、記録液滴を吐出させるための記録ヘッドとを有する記録液カートリッジを備えたインクジェット記録装置において、前記記録液が前記第(1)項乃至第(18)項のいずれか1に記載の記録液であることを特徴とするインクジェット記録装置」によって達成される

[0014]

本発明者等は鋭意研究の結果、ナトリウムやカリウム等特定の元素の含有量を減らしただけでは、目詰まりやコゲーション等に効果がある場合はあっても、インクと接するガラス、シリコン、シリコン酸化物等の溶出を防止することはできず、一般式(式1)に示すホスホニウムイオン等の腐食防止剤を添加することで、それが可能となることを見出した。すなわち、インク中に含有される全てのアルカリ金属の含有量の合計は、ICPの測定結果からするとおよそ800ppmであるが、トータルのインクに対し0.05%~5.0%、好ましくは0.1%~2.0%、より好ましくは0.2~0.8%の腐食防止剤を含むことで、インクと接するガラス、シリコン、シリコン酸化物等の溶出を防止することができるとの知見を得、上記の問題点をすべて解決できることを見出した。ここでいう腐食防止剤とは、ホスホニウムイオン、オレフィン系化合物、カチオン性樹脂、カ

チオン性界面活性剤、カチオン性の色材等をいう。また、ここでいうアルカリ金属とは周期表1族の金属で、具体的にはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムであるが、実際のインク中にはナトリウムが一番多い。また、フランシウムは、計算上では地球上の地殻20kmに全体として数百グラム存在するだけであり、地球上に極く僅かしか存在しないため、ほとんどゼロと考えて良いので、実際はフランシウムを除いたアルカリ金属の合計の含有量を管理すれば良い。

[0015]

本発明で用いられるガラスは、通常のいかなるガラスを用いても良いが、硼珪酸系ガラス、石英ガラス、低アルカリガラス、無アルカリガラス、軟質ガラス(青板ガラス)が好ましい。他の材料とで構成されるヘッドに用いる場合は、線膨張係数が近似するガラスを用いることが好ましく、例えば、シリコンと構成されるヘッドであれば、パイレックスガラス#7740、コーニングコート7913、コーニングコート7052、コーニングコート7056等が挙げられる。陽極接合に最も好ましいガラスとして、無アルカリガラス基板OA-2、OA-10、低アルカリガラス基板BLC(日本電気硝子(株))、青板ガラス(軟質ガラス)SL、NA(HOYA)等が挙げられる。これらのガラスは、シリコンとの接続も可能である。

また、感光性ガラスも用いることができる。異方性エッチングが可能な感光性 ガラスはより好ましい。

具体的には、HOYA(株)や日本電気硝子(株)製の異方性エッチングが可能な感光性ガラスがある。

[0016]

インク中のアルカリ金属は、インクと接するガラス、シリコン、シリコン酸化物等の中に進入し拡散するため、ガラス、シリコン等を溶出させ続けてしまう働きがあるためと考えられる。

このようなシリコン、シリコン酸化物の溶出は、インク中のアルカリ金属の含有量の合計を700ppm以下、好ましくは150ppm以下、更に好ましくは50ppm以下にすることでも抑制することができるが、一般式(式1)で示さ

れるホスホニウムイオン等の腐食防止剤を含むことで、アルカリ金属の含有量を減らさなくても問題とならないレベルまで抑制できる。その理由として、腐食防止剤は、インクと接するガラス、シリコン、シリコン酸化物等の表面に吸着し留まるため、継続したガラスやシリコンの溶出は行われず、たとえアルカリ金属の含有量が多くてもガラスやシリコンの溶出を防止する働きがあると考えられる。このことは、腐食防止剤を添加した場合の電気二重層を調べてみると、添加していない場合と比べてゼータ電位に違いが確認でき、ガラスやシリコン表面に吸着し留まっていることが確認できる。

[0017]

なお、本発明においてイオンがすべて一種類の化合物である必要はなく、他のイオンや化合物と混合して用いることもできる。イオンとして、スルホニウムイオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、アルソニウムイオン等が挙げられ、化合物として、カチオン性樹脂、ホウ素化合物、オレフィン系化合物等が挙げられる。

一般式(式1)で示されるホスホニウムイオンのなかでも下記式(化1)、(化2)、(化3)、(化4)で示される化合物はガラス、シリコン、シリコン酸化物等の溶出防止効果が特に高く、着色剤の分散又は溶解安定性に優れ、インクジェット記録用インクに求められる他の品質も満足するため、更に好ましい。

【化5】

$$\begin{bmatrix} C_{2}H_{5} & & \\ & C_{2}H_{5} & \\ & &$$

- - -(化1)

[0019]

【化6】

$$\begin{pmatrix} C_{3}H_{7} & & \\ C_{3}H_{7} & & \\ & &$$

[0020]

【化7】

[0021]

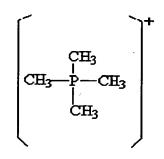
【化8】

$$\begin{pmatrix} C_2H_4OH \\ C_2H_4OH \\ C_2H_4OH \end{pmatrix}$$
 - - - (化4)

上記式(化1)、(化2)、(化3)、(化4)で示される化合物以外にも一般式(式1)で示されるホスホニウムイオンとして、具体的には下記に示す一般式(化5)~(化26)に示すものをあげることができる。

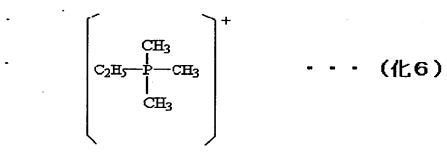
[0022]

【化9】



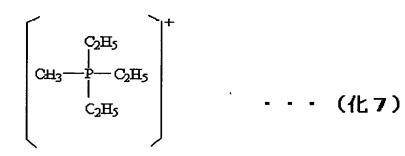
[0023]

【化10】



[0024]

【化11】

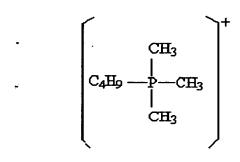


[0025]

· • • (化8)

[0026]

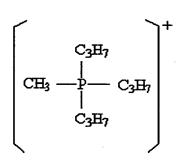
【化13】



・・・(化9)

[0027]

【化14】



· · · (化10)

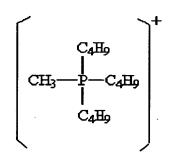
[0028]

【化15】

・・・(化11)

[0029]

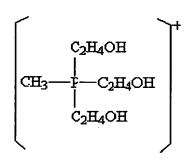
【化16】



・・・(化12)

[0030]

【化17]



· · · (化13)

[0031]

【化18】

[0032]

【化19】

[0033]

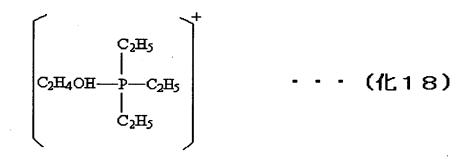
【化20】

[0034]

【化21】

[0035]

【化22】



[0036]

【化23】

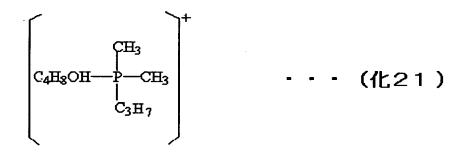
$$\begin{bmatrix} C_2H_5 \\ C_4H_8OH-P-C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{bmatrix}$$
 - - - (化19)

[0037]

【化24】

[0038]

【化25】



[0039]

【化26】

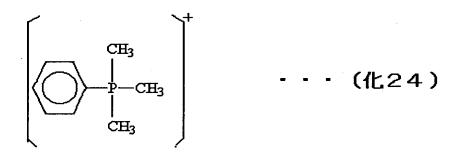
$$C_{2}H_{4}Cl_{+}$$
 $CH_{3}-P-C_{2}H_{4}Cl$
 $C_{2}H_{4}Cl$
 $C_{2}H_{4}Cl$

[0040]

【化27】

[0041]

【化28】



[0042]

【化29】

[0043]

【化30】

もちろんこれらに限定されるものではない。これらの中から、インクジェット 記録用インクに求められる他の品質を満足し、毒性等の副作用のない範囲であれば、一種又は複数を添加することができる。

中でも1分子イオン中の炭素数が4~12であることが好ましい。炭素数が12より大きくなると、水などの溶媒に対する溶解性が低下し、印字休止中や連続印字中に目詰まりを生じたりインクの保存中にインクの分離、沈殿発生を生じる傾向が強くなるといった副作用が生じる傾向が強くなる。

[0044]

本発明は、上述したようにアルカリ金属の含有量が多くても腐食を防止するものであるが、インクに添加する着色剤や浸透剤、分散剤、界面活性剤等のアニオン性化合物がナトリウム塩やカリウム塩等のアルカリ金属塩の型で入手される場合、添加量によってはそのまま使用するとアルカリ金属の含有量が800ppmを超えかなりの量になってしまう場合がある。

この場合、アニオン性化合物のカウンターイオンをアルカリ金属塩以外のイオンに少なくとも一部を替えることでアルカリ金属の含有量を低減しても良い。

その方法としては、イオン交換樹脂による方法、ナトリウムなどのアルカリ金属塩の溶液に所望のイオン、好ましくは一般式(式1)や一般式(式2)で示されるオニウムイオンを含有する塩を加えて析出させる塩析法が直接イオンを交換する方法としてあげられる。一旦ナトリウムなどのアルカリ金属の塩を遊離酸とする方法は、イオン交換樹脂で処理する方法の他に、アニオン性化合物又はその溶液に強酸を加えて、溶媒抽出、残留、ろ過などにより分離する方法が挙げられ

2.5

る。

[0045]

アニオン性化合物がアルカリ金属以外の型で得られる場合には、そのまま使用 しても良い。また、前述した方法でイオンの少なくとも一部を一般式(式1)で 示されるホスホニウムイオンに替えて使用することも良い。

また、アニオン性化合物が遊離酸の型で得られる場合には、遊離酸のアニオン 性化合物又はその溶液の少なくとも一部をアルカリ金属以外のイオン、好ましく は一般式(式1)で示されるホスホニウムイオンを添加することにより本発明の インクを得ることもできる。

[0046]

具体的に、ホスホニウムイオンをインク組成物に添加するには、下記のような 方法がある。

(i) pH調整剤として添加する方法

p H値の調整剤として水酸化ホスホニウム、炭酸ホスホニウム等として添加することによってホスホニウムイオンをインク組成物に添加することができる。すなわち、水酸化ホスホニウム、炭酸ホスホニウム等は、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等とおよそ同等の酸塩基解離定数を有しており、従来、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等を用いてインクのp Hを調整していたのと同様にホスホニウムを用いて行なうことができる。

[0047]

(ii)染料のカウンターイオンとして添加する方法

- SO₃H、- COOH、- OH等の酸性基を有する染料のカウンターイオンとして添加する方法には次のような方法がある。

(a)酸析法

染料がその溶液のpH値を下げたときに沈澱する場合に用いることができる。 ホスホニウム以外の陽イオン(一般にはNa⁺)の塩となつている染料 [DM] を溶媒に溶解し、塩酸、硫酸、酢酸、硝酸等の酸を加え、遊離酸型の染料を沈澱 させる。

[0048]

【数1】

 $D^{-}M^{+} + H^{+}X^{-} \rightarrow DH \downarrow + M^{+}X^{-}$

(D…染料イオン、<math>M…Na、 NH_4 、K等の陽イオン、 $X^-…C1^-$ 、 NO^{3-} , SO^{2-} 4, CH_3COO^- 等の陰イオン)

沈澱を口過、洗浄し、不純物としてのM⁺X⁻を除く。このようにして得られた 染料を水酸化ホスホニウムで溶解してインクに用いる。

[0049]

【数2】

 $DH^{+}(R_{1}R_{2}R_{3}R_{4}P)^{+}OH^{-}\rightarrow D^{-}(R_{1}R_{2}R_{3}R_{4}P)^{+}+H_{20}$

(b) 塩析法

染料を水、水ーエタノール混合溶媒、水ーメタノール混合溶媒、水ーアセトン 混合溶媒に溶解しておき、塩化ホスホニウム、酢酸ホスホニウム、硫酸ホスホニ ウム等のホスホニウム塩を添加していき、染料をホスホニウム塩として沈澱させ る。

[0050]

【数3】

 D^-M^+ + $\{R_1R_2R_3R_4P\}^+X^-$ → $D^-\{R_1R_2R_3R_4P\}^+$ \downarrow + M^+X^- 得られた沈澱を口過し、前記の溶媒等で洗浄し、 M^+X^- を除く。この染料はそのままインクに用いることができる。

(c) イオン交換法

陽イオン交換能のある樹脂または膜を用い、染料溶液を樹脂または膜を通過させて直接にホスホニウム塩にしたり、一旦、(a)の酸析法のように遊離酸型にした後、水酸化ホスホニウムで染料のホスホニウム塩を得る。

イ)イオン交換基のイオンをホスホニウム型にして染料溶液を通過させる。

[0051]

【数4】

 R^{-} [$R_{1}R_{2}R_{3}R_{4}P$] $^{+}$ + $D^{-}M^{+}$ → $R^{-}M^{+}$ + D^{-} [$R_{1}R_{2}R_{3}R_{4}P$] $^{+}$ (R - はイオン交換樹脂又は膜のイオン交換基)

ロ)イオン交換基をH⁺型にして染料溶液を通過させる。この場合、遊離酸型の

染料の溶解性が高い酸性染料のイオン交換に特に適する。

[0052]

【数5】

 $R^{-}H^{+}+D^{-}M^{+}\rightarrow D^{-}H^{+}+R^{-}M^{+}$

(d) 合成段階でのホスホニウム塩添加法

染料を合成する時の材料にホスホニウム塩を用いる。例えば、原料中の酸性化合物を溶解し添加する際に、従来はNaOHを使用して溶解しているところを、水酸化ホスホニウムを用いて溶解する方法である。ジアゾ化に用いるNaNO2のかわりに $\left[R_1R_2R_3R_4P\right]^+$ NO2を用いる。アルカリカツプリングを行なうために従来反応液中にNaOH,Na2CO3を加えていたが、これに替えてホスホニウム塩を添加する方法等が挙げられる。

(e)抽出法

 D^-M^+ と D^- [$R_1R_2R_3R_4P$] $^+$ 又は D^-H^+ の特定溶媒に対する溶解度の差を利用して得られる D^- [$R_1R_2R_3R_4P$] $^+$ をインクに利用する方法である。例えば、 D^-M^+ の染料を溶解した後、ホスホニウム塩を添加し、溶液中の溶媒を蒸発乾固して、染料のホスホニウム塩と M^+ 塩との混合物を得た後、メタノール等の有機溶媒でソツクスレー抽出を行ない、メタノールに溶解性の高い染料のホスホニウム塩を得る方法が挙げられる。

[0053]

(iii)染料以外のインクへの添加物のカウンターイオンとして添加する方法 電気伝導性調整剤…従来NaCl、LiCl、Na₂SO₄、NaNO₃等が用いられているが、これらに替えてホスホニウム塩を用いることができる。

防腐剤…デヒドロ酢酸ソーダ、安息香酸ソーダ、2-ピリジンチオールオキサイド・ナトリウム塩、1,2-ベンズイソチアザリン-3-オン・ナトリウム塩 等が用いられているが、これらのナトリウム塩に替えてホスホニウム塩を用いる

界面活性剤…ドデシルベンゼンスルフオン酸・ナトリウム塩等アニオン界面活 性剤のナトリウムの代りにホスホニウムを用いる。

キレート剤…EDTA三ナトリウム塩の代りにホスホニウム塩を用いる。

ホスホニウムイオンをインク組成物に添加するには、pH値の調整剤として水酸化ホスホニウムまたは炭酸ホスホニウムとして添加するか、あるいはスルホン酸、カルボン酸等の酸性基を含む染料のカウンターイオンとして添加するのが最も好ましい。pH調整剤として用いても、他の染料等のインク原料のカウンターイオンとして用いても、ホスホニウムイオンのほとんどはインク中で解離して〔 $R_1R_2R_3R_4P$ 〕 $^+$ として存在することには変わりなく、ただ、量的な点で通常インク中の陽イオンは染料のカウンターイオンとして存在するものが最も多い。

インク中に含まれるホスホニウム以外のNa⁺, K⁺, NH⁴⁺等のイオンはできる限り少ない方が本発明の効果は大きいので、目的に応じて上記のいずれか、又は他の方法により染料のカウンターイオン(陽イオン)をホスホニウム塩に変えて使用することが好ましい。

[0054]

このようにアニオン性化合物が遊離酸の型で入手できる場合には、インク調合時に遊離酸型の化合物をアルカリ金属以外の塩に替える必要がなく、アニオン性化合物の当量に対して30%以上より好ましくは50%以上の一般式(式1)で示されるホスホニウムイオンを加え、インクのpH値を6.0以上に調整することにより、上記カウンターカチオンを持つアニオン性化合物がインクに含有されるので、特にインクを製造するまでに要する作業が簡略となり、得られるインクを安価なものとすることができ、しかも極めて容易にガラス、シリコン、シリコン酸化物等の溶出を防止することができるので好ましい。

カウンターイオンが一般式(式1)で示されるホスホニウムイオンである場合には、置換または置換されたアルキル基を有し、1分子イオン中の炭素数が4~12であることが好ましい。炭素数が12より大きくなると、水などの溶媒に対する溶解性が低下し、印字休止中や連続印字中に目詰まりを生じたり、インクの保存中にインクの分離、沈殿発生を生じる傾向が強くなるといった副作用が生じる傾向が強くなる。

[0055]

オニウム塩の対イオン:X⁻は、ハロゲンイオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン 、酢酸イオン、燐酸イオン、硫酸イオン等の無機系陰イオンならびに蟻酸、酢酸 、プロピオン酸、絡酸、吉草酸、グリコール酸、グルコン酸、乳酸等の有機酸由 来の有機系陰イオンなど任意のものでよいが、インク中で高い割合でイオン的に 解離していることが好ましく、よって、ハロゲンイオン、硝酸イオン、亜硝酸イ オン、酢酸イオンから選ばれる一価の陰イオンが好ましく、特に、ヒドロキシル イオンが好ましい。

[0056]

ホスホニウムイオンの他に、ポリアリルアミンやポリエチレンイミン等の通常のカチオン性樹脂もほぼ1%の添加で同様の効果が見られる。また、三重結合の円筒状電子雲(パイ電子)及び隣接OH基の活性水素原子を持つアセチレン系界面活性剤のオルフィンB、Pやサーフィノール61等は、ガラスやシリコン表面に配向や錯体形成を容易に生成し、スルホニウムイオンと同様な効果を示す。また、カチオン性の色材であるカチオン性染料、カチオン性カーボンブラック、カチオン性顔料もガラスやシリコン表面に配向し、ホスホニウムイオンと同様な効果を示す。

[0057]

具体的に、カチオン性化合物の種類として、ジシアンジアミド・ホルマリン重縮物、ジシアンジアミド・ジエチレントリアミン重縮物、エピクロルヒドリン・ジメチルアミン付加重合物、ジメチルジアリルアンモニウムクローライド・SO2共重合物、ジメチルジアリルアンモニウムクローライド重合物、アリルアミン塩の重合物、ジアルキルアミノエチル(メタ)アクルレート4級塩重合物、ポリアリルアミン、カチオンエポキシ樹脂、ポリエチレンイミン、ポリアクリルアミド、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリビニルホルムアミド、アミノアセタール化ポリビニルアルコール、ポリビニルピリジン、ポリビニルベンジルホスホニウム、カチオンエマルジョン等が挙げられる。

[0058]

これらカチオン性樹脂は市販のものを用いることが可能で、具体的には、サンスタットE-818、サンフィックス70、サンフィックス555C、サンフィックスLC-55、サンフックスPAC-700コンク、サンヨウエリオンA-3、サンフィックス414、サンフィックス555、サンフィックスPRO-1

00、サンフィックス555US、セロポールYM-500(以上三洋化成工業 株式会社製)、#675、#FR-2P、#1001(以上住友化学工業株式会 社製)、LUPASOL SC61B(BASF社製)等が挙げられる。また、 **ZP-700(ビニルホルムアミド系)、MP-184(ポリアクリル酸エステ** ル系)、MP-173H(ポリメタクリル酸エステル系)、MP-180(ポリ メタクリル酸エステル系)、MX-0210(ポリメタクリル酸エステル系)、 MX-8130(ポリアクリル酸エステル系)、E-395(ポリアクリル酸エ ステル系)、E-305 (ポリアクリル酸エステル系)、 Q-105H (ジシ アンジアミド系)、Neo-600(ポリアクリルアミド系)、(以上ハイモ株 式会社製)、スーパーフロック2490(ポリアクリル酸塩系)、スーパーフロ ック3180、3380、3580、3880、3390、3590、3500 、SD2081 (ポリアクリルアミド)、アコフロックC498T、C498Y (ポリアクリル酸エステル系)、スーパーフロック1500、1600、アコフ ロックC481、C483、C485、C488、C480 (ポリメタアクリ ル酸エステル)、(以上三井サイテック株式会社製)、 PAS-A-1、PA S-A-5, PAS-A-120L, PAS-A-120S, PSA-J-81、PAS-880、PAS-92(ジアリルジメチルアンモニウム塩系共重合物)、PAS-H-5L、 PAS-H-10L、PAS-M-1(ジアリルジメ チルアンモニウム塩系重合物)、(以上日東紡績製)、PAA-HC1-3L、 **PAA-HC1-10L(ポリアリルアミン塩酸塩)、PAA-10C(ポリア** リルアミン)(以上日東紡績製) Q-101(ポリアミン系)、Q-311(ポリアミン系)、Q-501(ポリアミン系)、(以上ハイモ株式会社製)、ア コフロックC567、C573、C577、C581 (ポリアミン系)、(以上 三井サイテック株式会社製)等が挙げられる。

[0059]

また、カチオン性エマルジョンとして、アクリットUW319-SX、アクリットRKW-460、アクリットRKW-400SX、アクリットRKW-450 (以上大成化工株式会社製)等が挙げられる

これらのカチオン樹脂は、単独で用いても、2種以上を混合して用いても構わない。

[0060]

また、具体的に、アセチレン系化合物の種類として、日信化学工業(株)製のサーフィノール104E、サーフィノール104H、サーフィノール104A、サーフィノール104BC、サーフィノール104PA、サーフィノール104S、サーフィノール420、サーフィノール465、サーフィノール485、サーフィノール8E、サーフィノール8EーF、サーフィノール504、サーフィノールDF110D、サーフィノールDF110L、サーフィノールDF37、サーフィノールDF58、サーフィノールDF75、サーフィノールDF210、サーフィノールCT111、サーフィノールCT121、サーフィノールCT131、サーフィノールCT151、サーフィノールTG、サーフィノールGA、サーフィノール61、オルフィンB、オルフィンP、オルフィンY、オルフィンA、オルフィンSTG、オルフィンSPC、オルフィンE1004、オルフィンE1010、オルフィンAK-02等が挙げられる。

[0061]

また、色材を樹脂で包含するか、あるいは色材で着色された有色樹脂微粒子を使用するとガラスやシリコンの溶出が低減できる。この理由は、色材中の不純物、特にカーボンブラックの場合、カーボンブラック中に含まれる酸性成分がガラスやシリコンを溶かすと考えられ、樹脂で包含するか、樹脂と微粒子を形成する等でその成分の作用を低減することができると考えられる。

具体的には、大日本インキ化学工業製のマイクロカプセル化カーボンブラック、東洋インキ製のマイクロカプセル化カーボンブラック、東洋紡績製の樹脂微粒子、花王製の染料および顔料のエマルジョンインク等がある。

[0062]

これらの添加剤の加えられたインクのpHは、7~10が好ましく、この範囲内にあるとガラスやシリコン基板を溶出させることはない。ガラスやシリコン基板の溶出にはpHが低い程好ましく、7~9がより好ましく、7~8が最も好ましい。

[0063]

本発明のインク記録液の溶媒としては、水が主成分として使用されることが多いが、インクを所望の物性にするため、インクの乾燥を防止するため、またインクの溶解安定性を向上させるため等の目的で水溶性有機溶媒を使用することができる。

[0064]

すなわち、水溶性有機溶媒としては、エチレングリコール、ジエチレングリコ ール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコーノール、ポリプロピレン グリコール、1,5ペンタンジオール、1,6ヘキサンジオール、グリセリン、 1, 2, 6 - ヘキサントリオール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 3 ーブタントリオール、ペトリオール等の多価アルコール類、エチレングリコール モノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリ コールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチ レングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエー テル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールアルキルエ ーテル類、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ ベンジルエーテル等の多価アルコールアリールエーテル類、N-メチルー2-ピ ロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、εーカプローラクタム等の含窒素複素環化合物、ホ ルムアミド、N -メチルホルムアミド、N, N -ジメチルホルムアミド等のアミ **ド類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モ** ノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類、ジメチルス ルホキシド、スルホラン、チオジエタノール等の含硫黄化合物類、プロピレンカ ーボネート、炭酸エチレン、γーブチローラクトン等を用いることができる。こ れらの溶媒は、水とともに単独もしくは、複数混合して使用することができる。

[0065]

これらの中で特に好ましいものは、ジエチレングリコール、チオジエタノール、ポリエチレングリコール200~600、トリエチレングリコール、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリオール、ペトリ

オール、1,5-ペンタンジオール、N-メチルー2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチルピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノンであり、これらを用いることによりインクの乾燥による目詰まりすなわち水分蒸発による噴射特性不良の防止、及び本発明のインクの溶解安定性向上する上で優れた効果が得られる。

[0066]

本発明に用いられる着色材としては、上記のカチオン性色材以外に、そのまま あるいは上述した方法などでアルカリ金属を減らして本発明で示すインク中のア ルカリ金属の含有量を満たすものであればいずれも使用することができる。

水溶性染料としては、カラーインデックスにおいて酸性染料、直接性染料、塩 基性染料、反応性染料、食用染料に分類される染料で、好ましくは耐水、耐光性 が優れたものが用いられる。

[0067]

これら染料を具体的に挙げれば、酸性染料および食用染料として、

- C. I. アシッドイエロー 17, 23, 42, 44, 79, 142
- C. I. アシッドレッド 1, 8, 13, 14, 18, 26, 27, 35, 37
- , 42, 52, 82, 87, 89, 92, 97, 106, 111, 114, 11
- 5, 134, 186, 249, 254, 289
- C. I. アシッドブルー 9, 29, 45, 92, 249
- C. I. アシッドブラック 1, 2, 7, 24, 26, 94
- C. I. フードイエロー 3, 4
- C. I. フードレッド 7, 9, 14
- C. I. フードブラック 1, 2

[0068]

直接性染料として、

- C. I. ダイレクトイエロー 1, 12, 24, 26, 33, 44, 50, 86, 120, 132, 142, 144
- C. I. ダイレクトレッド 1, 4, 9, 13, 17, 20, 28, 31, 39, 80, 81, 83, 89, 225, 227

- C. I. ダイレクトオレンジ 26, 29, 62, 102
- , 86, 87, 90, 98, 163, 165, 199, 202
- C. I. \$\vec{s}\$\tau \pu \pu \rangle \pu \r
- 4, 75, 77, 154, 168, 171

[0069]

塩基性染料として、

- C. I. $\vec{\nabla} = 0$
- 23, 24, 25, 28, 29, 32, 36, 40, 41, 45, 49, 51,
- 53, 63, 64, 65, 67, 70, 73, 77, 87, 91
- C. I. $\vec{A} = \vec{b} \cdot \vec$
- 24, 27, 29, 35, 36, 38, 39, 46, 49, 51, 52, 54,
- 59, 68, 69, 70, 73, 78, 82, 102, 104, 109, 112
- C. I. ベーシックブルー 1, 3, 5, 7, 9, 21, 22, 26, 35, 4
- 1, 45, 47, 54, 62, 65, 66, 67, 69, 75, 77, 78, 8
- 9, 92, 93, 105, 117, 120, 122, 124, 129, 137,
- 141, 147, 155
- C. I. ベーシックブラック 2, 8

[0070]

反応性染料として、

- C. I. y = 0
- C. I. リアクティブイエロー 1, 5, 11, 13, 14, 20, 21, 22
- , 25, 40, 47, 51, 55, 65, 67
- C. I. リアクティブレッド 1, 14, 17, 25, 26, 32, 37, 44
- , 46, 55, 60, 66, 74, 79, 96, 97
- C. I. リアクティブブルー 1, 2, 7, 14, 15, 23, 32, 35, 3
- 8, 41, 63, 80, 95
- 等が使用できる。特に、酸性染料および直接性染料が好ましく用いることができる。 る。

[0071]

また、インクジェット用で新たに開発された染料ももちろん用いることができる。例えば、アビシア製のProjet Fast Black2, Projet Fast Yellow2, Projet Fast Cyan2 (登録商品名)が挙げられる。

[0072]

顔料としては、無機顔料として、酸化チタン及び酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、バリウムイエロー、カドミウムレッド、クロムイエローに加え、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ顔料(アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む)、多環式顔料(例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、インジゴ顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など)、染料キレート(例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど)、二トロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。

これらの顔料のうち、溶媒と親和性の良いものが好ましく用いられる。インク 組成物中の着色剤としての顔料の添加量は、0.5~25重量%程度が好ましく 、より好ましくは2~15重量%程度である。

[0073]

本発明において好ましく用いられる顔料の具体例として、黒色用としては、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック(C. Iピグメントブラック7)類、または銅、鉄(C. Iピグメントブラック11)、酸化チタン等の金属類、アニリンブラック(C. I. ピグメントブラック1)等の有機顔料があげられる。さらに、カラー用としては、C. I. ピグメントイエロー1,3,12,13,14,17,24,34,35,37,42(黄色酸化鉄),53,55,81,83,95,97,98,100,101,104,408,109,110,117,120,138,150,153、C. I. ピグメントオレンジ5,13,16,17,3

6, 43, 51、C. I. ピグメントレッド1, 2, 3, 5, 17, 22, 23, 31, 38, 48: 2, 48: 2 (パーマネントレッド2B (Ca)), 48: 3, 48: 4, 49: 1, 52: 2, 53: 1, 57: 1 (ブリリアントカーミン6B), 60: 1, 63: 1, 63: 2, 64: 1, 81, 83, 88, 101 (べんがら), 104, 105, 106, 108 (カドミウムレッド), 112, 114, 122 (キナクリドンマゼンタ), 123, 146, 149, 166, 168, 170, 172, 177, 178, 179, 185, 190, 193, 209, 219、C. I. ピグメントバイオレット1 (ローダミンレーキ), 3, 5: 1, 16, 19, 23, 38、C. I. ピグメントブルー1, 2, 15 (フタロシアニンブルー), 15: 1, 15: 2, 15: 3 (フタロシアニンブルー), 16, 17: 1, 56, 60, 63、C. I. ピグメントグリーン1, 4, 7, 8, 10, 17, 18, 36等がある。

[0074]

その他、顔料(例えばカーボン)の表面を樹脂等で処理し、水中に分散可能と したグラフト顔料や、顔料(例えばカーボン)の表面にスルホン基やカルボキシ ル基等の官能基を付加し水中に分散可能とした加工顔料等が使用できる。

また、顔料をマイクロカプセルに包含させ、該顔料を水中に分散可能なのもの としたものであっても良い。

本発明の好ましい態様によれば、インク中の顔料は平均粒径が50nm~200nmの範囲であることが好ましい。ここでいう平均粒径とは、体積累積パーセント50%の値をさす。体積累積パーセント50%の値を測定するには、例えば、インク中のブラウン運動を行なっている粒子にレーザー光を照射し、粒子から戻ってくる光(後方散乱光)の振動数(光の周波数)の変化量から粒子径を求める動的光散乱法(ドップラー散乱光解析)といわれる方法を用いることができる。

[0075]

顔料分散剤としては、そのまま又は上述した方法などで、アルカリ金属を減ら すことで本発明で示すインク中のアルカリ金属の含有量を満たすものであればい ずれも使用することができる。

[0076]

顔料は分散剤で水性媒体中に分散させて得られた顔料分散液として記録液に添加されるのが好ましい。好ましい分散剤としては、従来公知の顔料分散液を調整するのに用いられる公知の分散剤を使用することができる。

[0077]

高分子分散剤として、例えば以下のものが挙げられる。

親水性髙分子として、天然系ではアラビアガム、トラガンガム、グーアガム、 カラヤガム、ローカストビーンガム、アラビノガラクトン、ペクチン、クインス シードデンプン等の植物性髙分子、アルギン酸、カラギーナン、寒天等の海藻系 髙分子、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、コラーゲン等の動物系髙分子、キサ ンテンガム、デキストラン等の微生物系高分子、半合成系ではメチルセルロース 、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロ ース、カルボキシメチルセルロース等の繊維素系高分子、デンプングリコール酸 ナトリウム、デンプンリン酸エステルナトリウム等のデンプン系高分子、アルギ ン酸ナトリウム、アルギン酸ブロピレングリコールエステル等の海藻系高分子、 純合成系ではポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸-アクリロニトリ ル共重合体、酢酸ビニルーアクリル酸エステル共重合体、アクリル酸ーアクリル 酸アルキルエステル共重合体、スチレンーアクリル酸共重合体、スチレンーメタ クリル酸共重合体、スチレンーアクリル酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合 体、スチレンーメタクリル酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン ーα-メチルスチレンーアクリル酸共重合体、スチレンーα-メチルスチレン-アクリル酸共重合体-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイ ン酸共重合体、ビニルナフタレンーマレイン酸共重合体、酢酸ビニルーエチレン 共重合体、酢酸ビニルー脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニルーマレイン 酸エステル共重合体、酢酸ビニルークロトン酸共重合体、酢酸ビニルーアクリル 酸共重合体等があげられる。

これらの共重合体は重量平均分子量が3,000~50,000であるのが好ましく、より好ましくは5,000~30,000、最も好ましくは7,000~15,000である。

高分子分散剤の添加量は、顔料を安定に分散させ、本発明の他の効果を失わせ

ない範囲で単独または二種以上を適宜添加されて良い。顔料と分散剤との比としては1:0.06~1:3の範囲が好ましく、より好ましくは1:0.125~1:3の範囲である。

[0078]

また、水溶性界面活性剤を顔料分散剤として使用することも可能である。この 場合、この使用量に対するインク粘度の上昇が高分子分散剤を使用した場合より も小さく、インクジェット記録法に用いたときに良好な吐出特性の顔料インクを 得やすい。

[0079]

顔料分散剤として使用する水溶性界面活性剤の具体例として、例えばアニオン 界面活性剤としてはアルキルアリル、アルキルリン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルエステル硫酸塩、アルキルベンゼンスルキルサフタレンスルホン酸塩、アルキルエステル硫酸塩、アルキルアリールエーテルリン酸塩、アルキルアリールエーテルリン酸塩、アルキルアリールエーテルリン酸塩、アルキルアリールエーテルエステル硫酸塩、オレフィンスルホン酸塩、アルカンオレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルの硫酸エステル塩、エーテルカルボキシレート、スルホコハク酸塩、αースルホ脂肪酸エステル、脂肪酸塩、高級脂肪酸とアミノ酸の縮合物、ナフテン酸塩等がある。

[0080]

カチオン界面活性剤としては、アルキルアミン塩、ジアルキルアミン塩、脂肪族アミン塩、ベンザルコニウム塩、第4級アンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩等がある。

[0081]

ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンがリコールエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプ

ロピレングリコール、グリセリンエステル、ソルビタンエステル、ショ糖エステル、グリセリンエステルのポリオキシエチレンエーテル、ソルビタンエステルのポリオキシエチレンエーテル、リルビトールエステルのポリオキシエチレンエーテル、脂肪酸アルカノールアミド、アミンオキシド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシステル、ポリオキシステル、アルキル(ポリ)グリコキシド等がある。

[0082]

両性界面活性剤としては、イミダゾリニウムベタイン等のイミダゾリン誘導体、ジメチルアルキルラウリルベタイン、アルキルグリシン、アルキルジ(アミノエチル)グリシン等がある。

分散剤としての界面活性剤の添加量は、顔料を安定に分散させ、本発明の他の 効果を失わせない範囲で単独または二種以上を適宜添加されて良い。

[0083]

本発明のインクには上記着色剤、溶媒の他に従来知られている添加剤を加えることができる。これらもそのままあるいは上述した方法などで、アルカリ金属を減らして本発明で示すインク中のアルカリ金属の含有量を満たすものであればいずれも使用することができる。

例えば、インクの表面張力を調整する目的で浸透剤を添加することができ、このような浸透剤としては、2ーエチルー1,3ーヘキサンジオール、2,2,4ートリメチルー1,3ーペンタンジオールなどの多価アルコール類、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールクロロフェニルエーテル等の多価アルコールのアルキル及びアリールエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック共重合体、フッ素系界面活性剤、エタノール、2ープロパノール等の低級アルコール類が挙げられる。

[0084]

さらに、インクには記録液の表面張力を調整して被記録材に対する浸透性を改良し、また、インクジェットプリンタのヘッド部材に対する記録液の濡れ性を向上させることにより、記録液の吐出安定性を改良する等の目的で界面活性剤を添加することができる。

[0085]

例えば、アニオン界面活性剤としては、アルキルアリル、アルキルリン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルエステル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルアリールエーテルリン酸塩、アルキルアリールエーテルリン酸塩、オレフィンスルホン酸塩、アルカンオレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルが酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルがです。 エーテルカルボキシレート、スルホコハク酸塩、αースルホ脂肪酸エステル、脂肪酸塩、高級脂肪酸とアミノ酸の縮合物、ナフテン酸塩等がある。

[0086]

カチオン界面活性剤としては、アルキルアミン塩、ジアルキルアミン塩、脂肪族アミン塩、ベンザルコニウム塩、第4級アンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩等がある。

[0087]

ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンがリコールエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、グリセリンエステル、ソルビタンエステル、ショ糖エステル、グリセリンエステルのポリオキシエチレンエーテル、ソルビタンエステルのポリオキシエチレンエーテル、リルビトールエステルのポリオキシエチレンエーテル、脂肪酸アルカノールアミド、アミンオキシド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシ

4 1

エチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、アルキル(ポリ)グリコキシド等がある。

[0088]

両性界面活性剤としては、イミダゾリニウムベタイン等のイミダゾリン誘導体、ジメチルアルキルラウリルベタイン、アルキルグリシン、アルキルジ(アミノエチル)グリシン等がある。

インク組成物中でのこれら界面活性剤の添加量は 0. 01重量%~5.0重量%であり、好ましくは 0. 5重量%~3重量%である。 0. 01重量%未満では添加した効果はなく、 5. 0重量%より多い添加では記録媒体への浸透性が必要以上に高くなり、画像濃度の低下や裏抜けの発生といった問題がある。前記界面活性剤は、単独または二種以上を混合して用いることができる。

[0089]

防腐防黴剤としては安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2ーピリジンチオールー1ーオキサイドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム等があり、なかでも本発明のアルカリ金属の含有量を達成するためには1,2ージベンジイソチアゾリンー3ーオン(アビシア社のプロキセルCRL,プロキセルLV,プロキセルBDN,プロキセルGXL,三愛石油社のサンパックAP)を使用することが特に好ましい。

[0090]

p H調整剤としては、調合されるインクに悪影響をおよぼさずにp Hを所望の値に調整できるものであれば、任意の物質を使用することができる。その例として、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属元素の水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩等が挙げられる。なかでも本発明のアルカリ金属の含有量を達成するためには、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン、水酸化アンモニウム、第4級アンモニウム水酸化物、第4級ホスホニウム水酸化物等を使用することが特に好ましい。

その他、目的に応じて防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性赤外線吸収剤等を 添加することもできる。

[0091]

【発明の実施の形態】

本発明の記録液を収容した記録液収容部と、記録液滴を吐出させるための記録 ヘッドを有する記録ユニットを備えたインクジェット記録装置を図面を参照して 説明するが、以下は構成例のひとつに過ぎず、本発明になんら限定を加えるもの ではない。

図1は本発明の記録液を収容した記録液収容部を備えたインクカートリッジを 搭載するシリアル型インクジェット記録装置の機構部の概略正面図である。

このインクジェット記録装置の機構部は、両側の側板(1), (2)間に主支持ガイドロッド(3)及び従支持ガイドロッド(4)を略水平な位置関係で横架し、これらの主支持ガイドロッド(3)及び従支持ガイドロッド(4)でキャリッジユニット(5)を主走査方向に摺動自在に支持している。キャリッジユニット(5)には、それぞれイエロー(Y)インク、マゼンタ(M)インク、シアン(C)インク、ブラック(Bk)インクをそれぞれ吐出する4個のヘッド(6)を、その吐出面(ノズル面)(6a)を下方に向けて搭載し、またキャリッジユニット(5)のヘッド(6)の上側には4個のヘッド(6)に各々インクを供給するための各色のインク供給体である4個のインクカートリッジ(7y), (7m), (7c), (7k)を交換可能に搭載している。

[0092]

そして、キャリッジユニット(5)は主走査モータ(8)で回転される駆動プーリ(駆動タイミングプーリ)(9)と従動プーリ(アイドラプーリ)(10)との間に張装したタイミングベルト(11)に連結して、主走査モータ(8)を駆動制御することによってキャリッジ(5)、即ち4個のヘッド(6)を主走査方向に移動するようにしている。

また、側板(1), (2)をつなぐ底板(12)上にサブフレーム(13), (14)を立設し、このサブフレーム(13), (14)間に用紙(16)を主走査方向と直交する副走査方向に送るための搬送ローラ(15)を回転自在に保持している。そして、サブフレーム(14)側方に副走査モータ(17)を配設し、この副走査モータ(17)の回転を搬送ローラ(15)に伝達するために、

副走査モータ(17)の回転軸に固定したギヤ(18)と搬送ローラ(15)の 軸に固定したギヤ(19)とを備えている。

[0093]

さらに、側板(1)とサブフレーム(13)との間には、ヘッド(6)の信頼性維持回復機構(以下、「サブシステム」という。)(21)を配置している。サブシステム(21)は、各ヘッド(6)の吐出面をキャッピングする4個のキャップ手段(22)をホルダ(23)で保持し、このホルダ(23)をリンク部材(24)で揺動可能に保持して、キャリッジユニット(5)の主走査方向の移動でホルダ(23)に設けた係合部(25)にキャリッジユニット(5)が当接することで、キャリッジユニット(5)の移動に従ってホルダ(23)がリフトアップしてキャップ手段(22)でインクジェットヘッド(6)の吐出面(6 a)をキャッピングし、キャリッジユニット(5)が印写領域側へ移動することで、キャリッジユニット(5)の移動に従ってホルダ(23)がリフトダウンしてキャップ手段(22)がインクジェットヘッド(6)の吐出面(6 a)から離れるようにしている。

[0094]

なお、キャップ手段(22)は、それぞれ吸引チューブ(26)を介して吸引ポンプ(27)に接続すると共に、大気開放口を形成して、大気開放チューブ(26)及び大気開放バルブを介して大気に連通している。また、吸引ポンプ(27)は吸引した廃液をドレインチューブ等を介して図示しない廃液貯留槽に排出する。

さらに、ホルダ(23)の側方には、インクジェットヘッド(6)の吐出面(6a)をワイピングする繊維部材、発泡部材或いはゴム等の弾性部材からなるワイピング手段であるワイパブレード(28)をブレードアーム(29)に取付け、このブレードアーム(29)は揺動可能に軸支し、図示しない駆動手段で回動されるカムの回転によって揺動させるようにしている。

[0095]

次に、インクカートリッジ(7)について図2、図3を参照して説明する。こ こで、図2は記録装置に装填する前のインクカートリッジの外観斜視図、図3は インクカートリッジの正断面図である。

インクカートリッジ(7)は、図3に示すように、カートリッジ本体(41)内に所要の色のインクを吸収させたインク吸収体(42)を収容してなる。カートリッジ本体(41)は、上部に広い開口を有するケース(43)の上部開口に上蓋部材(44)を接着又は溶着して形成したものであり、例えば樹脂成型品からなる。また、インク吸収体(42)は、ウレタンフォーム体等の多孔質体からなり、カートリッジ本体(41)内に圧縮して挿入した後、インクを吸収させている。

カートリッジ本体(41)のケース(43)底部には記録ヘッド(6)ヘインクを供給するためのインク供給口(45)を形成し、このインク供給口(45)内周面にはシールリング(46)を嵌着している。また、上蓋部材(44)には大気開放口(47)を形成している。

そして、カートリッジ本体(41)には、装填前の状態で、インク供給口(45)を塞ぐと共に装填時や輸送時などのカートリッジ取扱い時、或いは真空包装時による幅広側壁に係る圧力でケース(43)が圧縮変形されて内部のインクが漏洩することを防止するため、キャップ部材(50)を装着している。

[0096]

また、大気開放口(47)は、図2に示すように、酸素透過率が100m1/m²以上のフィルム状シール部材(55)を上蓋部材(44)に貼着してシールしている。このシール部材(55)は大気開放口(47)と共にその周囲に形成した複数本の溝(48)をもシールする大きさにしている。このように大気開放口(47)を酸素透過率が100m1/m²以上のシール部材(55)でシールすることで、インクカートリッジ(7)を透気性のないアルミラミネートフィルム等の包装部材を用いて減圧状態で包装することにより、インク充填時やインク吸収体(42)とカートリッジ本体(41)との間に生じる空間(A)(図3参照)にある大気のためにインク中に気体が溶存したときでも、シール部材(55)を介してインク中の空気が真空度の高いカートリッジ本体(41)外の包装部材との間の空間に排出され、インクの脱気度が向上する。

[0097]

また、図4には、本発明の記録液を収容した記録液収容部と、記録液滴を吐出させるためのヘッド部を備えた記録ユニットの構成例を示し、説明する。

すなわち、記録ユニット(30)は、シリアルタイプのものであり、インクジェットヘッド(33)と、このインクジェットヘッド(33)に供給される記録液を収容するインクタンク(49)と、このインクタンク(49)内を密閉する蓋部材(44)とで主要部が構成される。インクジェットヘッド(33)には、記録液を吐出するための多数のノズル(32)が形成されている。記録液はインクタンク(49)から、図示しないインク供給管を介して、やはり図示しない共通液室へと導かれ、電極(31)より入力される記録装置本体からの電気信号に応じて、ノズル(32)より吐出される。このようなタイプの記録ユニットは、構成上、安価に製造できるタイプのヘッド、いわゆるサーマル方式、バブル方式と呼ばれる、熱エネルギーを駆動の動力源とするヘッドに良く用いられる構造である。

[0098]

インク滴を吐出させるためのヘッド部について、図5に構成例を示し説明する。図5は静電方式のヘッド部全体の断面側面図である。

この構成例のヘッドは3枚のシリコンの単結晶基板(71), (72), (73)を重ねて接合した積層構造のものである。。シリコンの単結晶基板の使用は、インクを吐出させるための薄い振動板(数μm程度の厚さ)をエッチングで作製する際に加工上好適であり、また、数μm程度のギャップを高精度に後述する陽極接合で形成する際にも好都合な材料である。さらにまた、静電気力を働かせて振動板を振動させる際には、電極に電圧を印加して静電気力を発生させる必要性があるが、シリコンは半導体であり、低抵抗とすることができるため、振動板側の電極の代用をすることができ、振動板側に個別に電極を設ける必要性がない等の利点を有する。

[0099]

その中間の第1基板 (71) は、底壁を振動板 (75) とする液室 (76) を構成する凹部と、凹部の後部に設けられた流体抵抗部 (77) を構成するインク流入口のための細溝と、液室 (76) にインクを供給するための共通のインクキ

ャピティ(78)を構成する凹部を有する。

次に、第1基板(71)の下面に接合される下側の第2基板(72)は(72b)の単結晶シリコン基板上に(72a)のシリコン酸化膜を設けたものである。前記第2基板(72)には振動板(75)とほぼ同じ形状の電極(81)が形成される。電極(81)は(電極)端子部(83)を有し、電極の(電極)端子部(83)を除き、電極(81)及び電極のリード部全体を絶縁膜(82)で被覆している。第2基板(72)はシリコン以外にも例えばパイレックスガラス等を使用したものも知られている。

[0100]

次に、第1基板(71)の上面に接合される上側の第3基板(73)によって、ノズル孔(74)、液室(76)、流体抵抗部(77)及びインクキャビティ(78)が構成される。そして第3基板(73)にはインクキャビティ(78)に連通するインク供給口(91)を穿設する。インク供給口(91)は図示しない接続パイプ及びチューブを介して図示しないインクカートリッジに接続される。第3基板(73)はシリコン以外にも、例えばガラス、ニッケル、プラスチック、ステンレス等を使用したものも知られている。

[0101]

上記のようにして構成された静電気力を利用する構成例のインクジェットヘッドでは、電極(81)に発振回路(93)より正のパルス電圧を印加すると、電極(81)の表面がプラス電位に帯電し、対応する振動板(75)の下面がマイナス電位に帯電して、振動板(75)が静電気の吸引作用により下方へ撓む。

次に、電極(81)へのパルス電圧の印加をOFFすると、撓んだ振動板(75)が復元するため、液室(76)内の圧力が急激に上昇し、ノズル孔(74)よりインク液滴(92)が形成され、図示しない受像体に向けてインク吐出が行われる。そして、さらに、振動板(75)が再び下方へ撓むことにより、インクがインクキャビティ(78)より流体抵抗部(77)を通じて液室(76)内に補給される。発振回路(93)には、上記のようにパルス電圧をON/OFFさせるものや交流電源等が用いられる。記録にあたっては、それぞれのノズル孔(74)の電極(81)に印加すべき電気パルスを制御して行なう。

47

[0102]

本発明のインクは、上記の構成例のようなプリンタに使用されるシリコン及びシリコン酸化物の溶出を抑制でき、プリンタの設計精度の低下によるインク滴の大きさや吐出速度の変化による画像品質の低下、吐出不良の発生、結合部の接合強度の低下による故障といった問題を防止し、またインクへのシリコン溶出による目詰まりを防止することができる。

[0103]

【実施例】

以下に本発明の実施例および比較例を示す。なお、特に記載の無い限り添加比率は有効成分の重量%を指す。

[0104]

[実施例1]

下記式のブラック染料

3 重量%

[0105]

【化31】

[0106]

グリセリン

5 重量%

エチレングリコール

20重量%

ポリオキシエチレン(3)トリデシルエーテル酢酸ナトリウム

(日光ケミカルズ社製アニオン系界面活性剤)

1.0重量%

サンパックAP(三愛石油製防かび剤)

0.4重量%

テトラブチルホスホニウムヒドロキシド

(アルドリッヒ試薬:腐食防止剤)

1.0重量%

イオン交換水

残量

上記処方の混合物を50℃にて4時間の撹拌を続け、冷却後、孔径0.1μm のフィルターで瀘過を行なった。

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は814ppmとなっていた。またpH値は9.5であった。

[0107]

振動板(75)が(110)面の上に熱酸化処理によりシリコン酸化物の膜を1000Å設けた面からなり、パイレックスガラス#7740、(100)面及び(110)面、(111)面のシリコンからなる液室(76)、(100)面及び(111)面からなるノズル(74)、流体抵抗(77)からなる静電気力により振動板(75)を変形させ吐出せしめる方式のインクジェット・プリンターに充填し、以下の条件で以下に述べる印字試験、信頼性試験を行なった。

駆動周波数:12KHz

駆動電圧: 23 v

ノズル直径:30μm

液滴体積:30p1/dot

ノズル数:48ノズル

ドット密度:600dpi

[0108]

試験 1 (T1) 初期印字試験

市販のコピー用紙3種、ボンド紙3種上に印字を行ない、画像の特性を調べた

[0109]

試験 2(T2)信頼性試験(印字休止後印字試験、接液性)

上記プリンタにインクを充填したまま50℃、60%RHの環境下に1か月間プリンターを放置した後、印字を行ない正常な印字が可能か否かを試験した。また、ガラス及びシリコンの厚さ変化量及び酸化膜の膜厚変化量を測定した。なお、ガラス及びシリコンの厚さ変化量は、接液した後のインクをプラズマ発光分光分析により分析し、インク中のシリコン濃度とそれぞれの材料の密度から換算して求めた。

[0110]

初期印字試験では、いずれの紙上においても画像濃度1.3以上の鮮明な画像が得られた。印字休止後の印字でもなんらの回復手段を用いることなく正常な印字が可能であった。接液性では、パイレックスガラス#7740の厚さ変化は0.18μm、シリコンの厚さ変化量は(100)面が約0.16μm、(110)面が約0.06μm、(111)面が約0.04μmであり、液室、流体抵抗、ノズルとして問題の無い厚さの変化量であった。また、(110)面のシリコン酸化膜の膜厚変化量は約3Åであり、振動板として問題の無い膜厚変化量であった。

[0111]

[比較例1]

実施例1のインク処方において、腐食防止剤の代わりに水酸化リチウムを添加してpH調整をした。50℃にて4時間の撹拌を続けた後、孔径0.1μmのフィルターで瀘過を行なった。

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は940ppmとなっていた。またpH値は9.8であった。

このインクを実施例1と同様にプリンタに充填して、印字、保存試験を行なった。

このインクでは、実施例1と同等の初期画像が得られたが、印字休止後噴射応 答性試験では、インクへのシリコンの溶出により染料の溶解安定性が悪くなった ために8/48ノズルに吐出不良が発生した。

接液性では、パイレックスガラス#7740の厚さ変化は11.2 μ m、シリコンの厚さ変化量は100面が約6.0 μ m、(110)面が約3.5 μ m、(111)面が約0.60 μ mであり、液室、流体抵抗部、ノズルとして精度の問題が発生する変化量であり、また(110)面のシリコン酸化膜は全て溶出しており、振動板として問題となる変化量であった。

[0112]

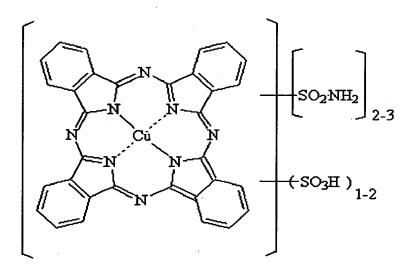
[実施例2]

下記式のシアン染料

3 重量%

[0113]

【化32】



[0114]

グリセリン

10重量%

ジエチレングリコール

10重量%

サーフィノール465

(アセチレンアルコールのエチレンオキサイド添加物;

Air Products and Chemicals Inc.製ノニオン界面活性剤) 1. 0重量%

ジエチレングリコールモノブチルエーテル

3重量%

プロキセルCRL(アビシア社製防かび剤)

0.4重量%

テトラブチルホスホニウムヒドロキシド

(アルドリッヒ試薬:腐食防止剤)

0.5重量%

イオン交換水

残量

上記処方の混合物を50 \mathbb{C} にて撹拌しながら、4 時間の撹拌を続け、冷却後、 孔径 0.1μ mのフィルターで瀘過を行なった。

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は913ppmとなっていた。またpH値は9.2であった。

[0115]

このインクを前記した図5に示す構成のヘッドを搭載したプリンタを用いて印字試験を実施し、信頼性試験を行なった。なお、図5の構成のヘッドは、下記の

条件で作成したものを用いた。

第1基板(71)は両面研磨された(110)面方位のp型単結晶シリコンウェハ、第2基板(72)は両面研磨された(100)面方位のp型単結晶シリコンウェハ(72b)と熱酸化膜(72a)からなり、これら基板をマスク及びアルカリ液による異方性エッチングを施すことにより図5に示したように液室(76)、流体抵抗部(77)及びインクキャビティ(78)等に相当する各凹部を形成し、更に電極(81)、電極リード部、電極端子(83)、絶縁膜(82)を形成した。振動板(75)の厚さは20μmで、熱酸化処理によりシリコン酸化物の膜を1000点設けた。

[0116]

さらに、図5のように第1基板(71)の上側に、両面研磨された(100)面方位のn型単結晶シリコンウェハに異方性のドライエッチングによりノズル孔(74)、インク供給口(91)等を形成し、第3基板(73)を接合し、発振回路(93)等を図のように接続して電極端子(83)に正のパルス電圧を印加して印字した。

[0117]

よってインクと接する面は、振動板(75)が(110)面の上に熱酸化処理によりシリコン酸化物の膜を1000A設けた面、液室(76)が(100)面、(110)面及び(111)面のシリコン、ノズル(74)が(100)面及び異方性のドライエッチの面のシリコン、流体抵抗部(77)が(100)面、(110)面のシリコンからなる。

[0118]

また、プリンタの印字条件は下記のとおりで行なった。

駆動周波数:12KHz

駆動電圧: 23 v

ノズル直径:30μm

液滴体積:30p1/dot

ノズル数:48ノズル

ドット密度: 600dpi



[0119]

試験 1 (T1) 初期印字試験

市販のコピー用紙3種、ボンド紙3種上に印字を行ない、画像の特性を調べた

[0120]

試験 2 (T2) 印字休止後印字試験、シリコン接液性

上記プリンタにインクを充填したまま50℃、60%RHの環境下に1か月間 プリンターを放置した後、印字を行ない正常な印字が可能か否かを試験した。ま た、シリコンの厚さ変化量及び酸化膜の膜厚変化量を測定した。

[0121]

初期印字試験では、いずれの紙上においても画像濃度1.3以上の鮮明な画像が得られた。印字休止後の印字でもなんらの回復手段を用いることなく正常な印字が可能であった。シリコン接液性では、シリコンの厚さ変化量は(100)面が約0.15 μ m、(110)面が約0.06 μ m、(111)面が約0.04 μ mであり、液室、流体抵抗部、ノズルとして問題の無い厚さの変化量であった。また、(110)面のシリコン酸化膜の膜厚変化量は約3Åであり、振動板として問題の無い膜厚変化量であった。

[0122]

[比較例2]

実施例2のインク処方において、腐食防止剤の代わりに水酸化ナトリウムを添加しpH調整をした。50℃にて4時間の撹拌を続けた後、冷却後、孔径0.1μmのフィルターで瀘過を行なった。

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は1280ppmとなっていた。またpH値は10.3であった

このインクを実施例2と同様にプリンタに充填して、印字、保存試験を行なった。

このインクでは、実施例2と同等の初期画像が得られたが、印字休止後噴射応 答性試験では、インクへのシリコンの溶出により染料の溶解安定性が悪くなった ために28/48ノズルに吐出不良が発生した。

シリコン接液性では、シリコンの厚さ変化量は(100)面が約8.2μm、(110)面が約4.7μm、(111)面が約0.80μmであり、液室、流体抵抗部、ノズルとして精度の問題が発生する変化量であり、また(110)面のシリコン酸化膜は全て溶出しており、8/48の振動板が、薄くなったために振動に耐えられず破損していた。

[0123]

[実施例3]

下記式のイエロー染料

2 重量%

[0124]

【化33】

[0125]

グリセリン

3 重量%

トリエチレングリコール

10重量%

下記式のジアルキルスルホ琥珀酸塩

(アニオン界面活性剤)

1.0重量%

[0126]

【化34】

[0127]

2-エチル-1,3-ヘキサンジオール

2重量%

プロキセル BND (アビシア社製防かび剤)

0.4重量%

イオン交換水 残量

上記処方の混合物を 5 0 ℃にて撹拌しながら、前記一般式(式1)のホスホニウム化合物の水酸化物をインク中のアニオン性化合物の当量に対し4 0 %、前記(化3)のテトラブチルホスホニウム化合物の水酸化物をインク中のアニオン性化合物の当量に対し4 0 %添加した。そのまま4 時間の撹拌を続け、冷却後、孔径0.1 μ mのフィルターで瀘過を行なった。

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は29ppmとなっていた。またpH値は9.7であった。

[0128]

上記のインクを実施例1と同様に(パイレックスガラス#7740の代わりに無アルカリガラス基板を用いた)試験を行なったところ、初期印字試験では、いずれの紙上においても画像濃度0.9以上の鮮明な画像が得られた。印字休止後の印字でもなんらの回復手段を用いることなく正常な印字が可能であった。接被性では、無アルカリガラス基板 (OA-2日本電気硝子(株)製)の厚さ変化は0.19μm、シリコンの厚さ変化量は(100)面が約0.15μm、(110)面が約0.07μm、(111)面が約0.05μmであり、液室、流体抵抗部、ノズルとして問題の無い厚さの変化量であった。また、(110)面のシリコン酸化膜の膜厚変化量は約3Åであり、振動板として問題の無い膜厚変化量であった。

[0129]

[比較例3]

実施例3のインク処方において、前記一般式(式1)、(化3)の化合物の代わりに水酸化カリウムをインク中のアニオン性化合物の当量に対し40%、水酸化リチウムをインク中のアニオン性化合物の当量に対し40%添加した。そのまま4時間の撹拌を続け、冷却後、孔径0.1μmのフィルターで瀘過を行なった

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は970ppmとなっていた。またpH値は9.6であった。

このインクを実施例3と同様にプリンタに充填して、印字、保存試験を行なっ

た。

このインクでは、実施例3と同等の初期画像が得られたが、印字休止後噴射応 答性試験では、インクへのシリコンの溶出により染料の溶解安定性が悪くなった ために12/48ノズルに吐出不良が発生した。

接液性では、無アルカリガラス基板(OA-2日本電気硝子(株)製)の厚さ 変化は13.9μm、シリコン接液性では、シリコンの厚さ変化量は(100) 面が約6.2 μm、(110)面が約3.6 μm、(111)面が約0.60 μ mであり、液室、流体抵抗部、ノズルとして精度の問題が発生する変化量であり 、また(110)面のシリコン酸化膜は全て溶出しており、振動板として問題と なる変化量であった。

[0130]

[実施例4]

下記式のマゼンタ染料

2. 5重量%

[0131]

【化35】

$$CH_3$$
 OH $NHCO$ $NHCO$ $NHCO$ $NHCO$ $NHCO$

[0132]

ジエチレングリコール

20重量%

ポリオキシエチレン(6)トリデシルエーテル酢酸ナトリウム

(日光ケミカルズ社製アニオン系界面活性剤)

0.3重量%

2ーピロリドン

2 重量%

プロキセルGXL(アビシア社製防かび剤)

0.4重量%

サーフィノール61

(3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール) 0.9 重量%

イオン交換水

残量

上記処方の混合物を50℃にて、4時間の撹拌を続け、冷却後、孔径0.1μ

mのフィルターで瀘過を行なった。

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は460ppmとなっていた。またpH値は10.1であった。

[0133]

上記のインクを実施例2と同様に試験を行なったところ、初期印字試験では、いずれの紙上においても画像濃度1.1以上の鮮明な画像が得られた。印字休止後の印字でもなんらの回復手段を用いることなく正常な印字が可能であった。シリコン接液性では、シリコンの厚さ変化量は(100)面が約0.32μm、(110)面が約0.10μm、(111)面が約0.08μmであり、液室、流体抵抗部、ノズルとして問題の無い厚さの変化量であった。また、(110)面のシリコン酸化膜の膜厚変化量は約5Åであり、振動板として問題の無い膜厚変化量であった。

[0134]

[比較例4]

実施例4のインク処方において、腐食防止剤の代わりに水酸化ナトリウムを添加してpH調整をした。50℃にて4時間の撹拌を続け、冷却後、孔径0.1μmのフィルターで瀘過を行なった。

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は810ppmとなっていた。またpH値は10.1であった。

このインクを実施例4と同様にプリンタに充填して、印字、保存試験を行なった。

このインクでは、実施例4と同等の初期画像が得られたが、印字休止後噴射応 答性試験では、インクへのシリコンの溶出により染料の溶解安定性が悪くなった ために4/48ノズルに吐出不良が発生した。

シリコン接液性では、シリコンの厚さ変化量は(100)面が約5.3μm、(110)面が約3.1μm、(111)面が約0.50μmであり、液室、流体抵抗部、ノズルとして精度の問題が発生する変化量であり、また(110)面のシリコン酸化膜は全て溶出しており、振動板として問題となる変化量であった

[0135]

[実施例5]

カルボキシル基結合型カーボンブラック分散液

(平均粒径128nm)

5重量%

グリセリン

10重量%

ジエチレングリコール

10重量%

ポリオキシエチレン(3)トリデシルエーテル酢酸ナトリウム

(日光ケミカルズ社製アニオン系界面活性剤)

1.0重量%

2-ピロリドン

2重量%

2-エチル-1,3-ヘキサンジオール

2重量%

サンパックAP(三愛石油製防かび剤)

0.4重量%

オルフィンB

(3-メチル-1-ブチン-3-オール 日信化学工業(株)製

:腐食防止剤)

0.5重量%

イオン交換水

残量

上記処方の混合物を 5 0 ℃にて撹拌しながら、 4 時間の撹拌を続け、冷却後、 孔径 0. 8 μ mのフィルターで瀘過を行なった。

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は1020ppmとなっていた。またpH値は8.3であった。

[0136]

上記のインクを実施例2と同様に試験を行なったところ、初期印字試験では、いずれの紙上においても画像濃度1.4以上の鮮明な画像が得られた。印字休止後の印字でもなんらの回復手段を用いることなく正常な印字が可能であった。シリコン接液性では、シリコンの厚さ変化量は(100)面が約0.20μm、(110)面が約0.07μm、(111)面が約0.04μmであり、液室、流体抵抗部、ノズルとして問題の無い厚さの変化量であった。また、(110)面のシリコン酸化膜の膜厚変化量は約3Åであり、振動板として問題の無い膜厚変化量であった。

[0137]

[比較例5]

実施例4のインク処方において、腐食防止剤の代わりに水酸化ナトリウムを添加して p H調整をした。

50℃にて4時間の撹拌を続けた後、冷却後、孔径0.1μmのフィルターで 濾過を行なった。

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は870ppmとなっていた。またpH値は8.3であった。

このインクを実施例5と同様にプリンタに充填して、印字、保存試験を行なった。

このインクでは、実施例5と同等の初期画像が得られたが、印字休止後噴射応 答性試験では、インクへのシリコンの溶出により染料の溶解安定性が悪くなった ために7/48ノズルに吐出不良が発生した。

シリコン接液性では、シリコンの厚さ変化量は100面が約 5.8μ m、(110)面が約 3.4μ m、(111)面が約 0.60μ mであり、液室、流体抵抗部、ノズルとして精度の問題が発生する変化量であり、また(110)面のシリコン酸化膜は全て溶出しており、振動板として問題となる変化量であった。

[0138]

「実施例6]

実施例1のブラック染料の代わりにカチオン性カーボンブラックの分散液(キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク社製)を固形分で5%加え、テトラブチルホスホニウムヒドロキシドを除いた下記処方のインクを用い、実施例1と同様に、混合物を50℃にて4時間の撹拌を続け、冷却後、孔径0.8μmのフィルターで濾過を行なった。

| カチオン性カーボンブラックの分散液 | 5 重量% |
|--------------------|---------|
| グリセリン | 5 重量% |
| エチレングリコール | 20重量% |
| オルフィンE1010 | 1. 0重量% |
| サンパックAP(三愛石油製防かび剤) | 0.4重量% |
| イオン交換水 | 残量 |

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は932ppmとなっていた。またpH値は9.8であった。

[0139]

上記のインクを実施例1と同様に(パイレックスガラス#7740の代わりに無アルカリガラス基板を用いた)試験を行なったところ、初期印字試験では、いずれの紙上においても画像濃度1.2以上の鮮明な画像が得られた。印字休止後の印字でもなんらの回復手段を用いることなく正常な印字が可能であった。接被性では、無アルカリガラス基板(OA-10日本電気硝子(株)製)の厚さ変化0.31μm、シリコンの厚さ変化量は(100)面が約0.18μm、(110)面が約0.08μm、(111)面が約0.05μmであり、液室、流体抵抗部、ノズルとして問題の無い厚さの変化量であった。また、(110)面のシリコン酸化膜の膜厚変化量は約4Åであり、振動板として問題の無い膜厚変化量であった。

[0140]

[実施例7]

実施例2のシアン染料の代わりにイエロー顔料として下記の分散液を20%加え、腐食防止剤として下記のカチオン性化合物を用いた以外は実施例2と同じ処方の混合物を50℃にて4時間の撹拌を続け、冷却後、孔径0.8μmのフィルターで濾過を行なった。

<分散液>

| C. I. ピグメントイエロー138(平均粒径96nm) | 25% |
|------------------------------|------|
| 分散剤(ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物) | 8 % |
| アンモニア水 | 1.3% |
| エチレングリコール | 25% |
| ↑ k | 残量 |

<腐食防止剤>

カチオンポリマー(日本触媒(株)製)

1.0%

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は886ppmとなっていた。またpH値は9.1であった。

[0141]

上記のインクを実施例1と同様に試験を行なったところ、初期印字試験では、いずれの紙上においても画像濃度0.9以上の鮮明な画像が得られた。印字休止後の印字でもなんらの回復手段を用いることなく正常な印字が可能であった。シリコン接液性では、シリコンの厚さ変化量は(100)面が約0.29μm、(110)面が約0.13μm、(111)面が約0.10μmであり、液室、流体抵抗部、ノズルとして問題の無い厚さの変化量であった。また、(110)面のシリコン酸化膜の膜厚変化量は約5Åであり、振動板として問題の無い膜厚変化量であった。

[0142]

[実施例8]

実施例1のブラック染料の代わりにカチオン性のイエロー染料として下記の色材を用い、テトラブチルホスホニウムヒドロキシドを除いた下記処方のインクを用い、実施例1と同様に、混合物を50℃にて4時間の撹拌を続け、冷却後、孔径0.3μmのフィルターで濾過を行なった。

カチオン性イエロー染料カヤクリルED

(日本化薬(株)製)

3 重量%

グリセリン

5 重量%

エチレングリコール

20重量%

2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール

2. 0重量%

サンパックAP(三愛石油製防かび剤)

0.4重量%

イオン交換水

残量

<腐食防止剤>

カチオン界面活性剤カチオンG-50

(塩化ベンザルコニウム三洋化成工業(株)製)

1.0重量%

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は886ppmとなっていた。またpH値は9.1であった。

[0143]

上記のインクを実施例1と同様に試験を行なったところ、初期印字試験では、

いずれの紙上においても画像濃度1.2以上の鮮明な画像が得られた。印字休止後の印字でもなんらの回復手段を用いることなく正常な印字が可能であった。シリコン接液性では、シリコンの厚さ変化量は(100)面が約0.19μm、(110)面が約0.11μm、(111)面が約0.12μmであり、液室、流体抵抗部、ノズルとして問題の無い厚さの変化量であった。また、(110)面のシリコン酸化膜の膜厚変化量は約5Åであり、振動板として問題の無い膜厚変化量であった。

[0144]

[実施例9]

実施例1のブラック染料の代わりにカチオン性のマゼンタ染料として下記の色材を用い、テトラブチルホスホニウムヒドロキシドを除いた下記処方のインクを用い、実施例1と同様に、混合物を50℃にて4時間の撹拌を続け、冷却後、孔径0.3μmのフィルターで濾過を行なった。

カチオン性マゼンタ染料カヤクリルED

(日本化薬(株)製)

3 重量%

グリセリン

5 重量%

エチレングリコール

20重量%

オルフィンE1010

1.0重量%

サンパックAP(三愛石油製防かび剤)

0.4重量%

イオン交換水

残量

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は958ppmとなっていた。またpH値は9.7であった。

[0145]

上記のインクを実施例1と同様に(パイレックスガラス#7740の代わりに 青板ガラスを用いた)試験を行なったところ、初期印字試験では、いずれの紙上 においても画像濃度1.1以上の鮮明な画像が得られた。印字休止後の印字でも なんらの回復手段を用いることなく正常な印字が可能であった。接液性では、青板ガラス(軟質ガラスHOYA(株)製)の厚さ変化は0.21μm、シリコンの厚さ変化量は(100)面が約0.25μm、(110)面が約0.11μm

、(111)面が約0.08μmであり、液室、流体抵抗部、ノズルとして問題の無い厚さの変化量であった。また、(110)面のシリコン酸化膜の膜厚変化量は約5Åであり、振動板として問題の無い膜厚変化量であった。

[0146]

[実施例10]

実施例1のブラック染料の代わりにマイクロカプセル化カーボンブラックとして下記の色材を用い、テトラブチルホスホニウムヒドロキシドを除いた下記処方のインクを用い、実施例1と同様に、混合物を50℃にて4時間の撹拌を続け、冷却後、孔径0.3μmのフィルターで瀘過を行なった。

マイクロカプセル化カーボンブラック平均粒径110nm

(大日本インキ化学工業社製)

5 重量%

グリセリン

5 重量%

エチレングリコール

20重量%

オルフィンE1010

1.0重量%

サンパックAP(三愛石油製防かび剤)

0.4重量%

イオン交換水

残量

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は156ppmとなっていた。またpH値は9.7であった。

[0147]

上記のインクを実施例1と同様に(パイレックスガラス#7740の代わりに感光性ガラス(HOYA(株)製)を用い)試験を行なったところ、初期印字試験では、いずれの紙上においても画像濃度1.0以上の鮮明な画像が得られた。印字休止後の印字でもなんらの回復手段を用いることなく正常な印字が可能であった。接液性では、感光性ガラス(HOYA(株)製)の厚さ変化は0.21 μ m、シリコンの厚さ変化量は(100)面が約0.26 μ m、(110)面が約0.10 μ m、(111)面が約0.06 μ mであり、液室、流体抵抗部、ノズルとして問題の無い厚さの変化量であった。また、(110)面のシリコン酸化膜の膜厚変化量は約4Åであり、振動板として問題の無い膜厚変化量であった。

[0148]

[実施例11]

実施例1のブラック染料の代わりにイエロー染料として、Projet Fast Yellow2 (アビシア製)をイオン交換樹脂によりアルカリ金属の一部を一旦遊離酸とした後、(化3)のテトラブチルホスホニウム化合物の水酸化物に一部置換した染料を3%加えた以外は実施例1と同じ処方の混合物を50℃にて4時間の撹拌を続け、冷却後、孔径0.8μmのフィルターで瀘過を行なった。

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は630ppmとなっていた。またpH値は9.6であった。

[0149]

上記のインクを実施例1と同様に(パイレックスガラス#7740の代わりに低アルカリガラス基板を用いた)試験を行なったところ、初期印字試験では、いずれの紙上においても画像濃度0.9以上の鮮明な画像が得られた。印字休止後の印字でもなんらの回復手段を用いることなく正常な印字が可能であった。接液性では、低アルカリガラス基板(BLC日本電気硝子(株)製)の厚さ変化は0.21μm、シリコンの厚さ変化量は(100)面が約0.40μm、(110)面が約0.15μm、(111)面が約0.13μmであり、液室、流体抵抗部、ノズルとして問題の無い厚さの変化量であった。また、(110)面のシリコン酸化膜の膜厚変化量は約6Åであり、振動板として問題の無い膜厚変化量であった。

[0150]

[比較例 6]

実施例9のインク処方において、イエロー染料として(化3)のテトラブチルホスホニウム化合物に置換しないProjet Fast Yellow2 (アビシア製)を添加した以外は実施例10と同様に作成し試験を行なった。

このインクをプラズマ発光分光分析により分析したところ、インク中のアルカリ金属の含有量は1150ppmとなっていた。またpH値は9.6であった。

このインクを実施例1と同様にプリンタに充填して、印字、保存試験を行なった。

このインクでは、実施例1と同等の初期画像が得られたが、印字休止後噴射応 答性試験では、インクへのシリコンの溶出により染料の溶解安定性が悪くなった ために19/48ノズルに吐出不良が発生した。

接液性では、低アルカリガラス基板(BLC日本電気硝子(株)製)の厚さ変化は13.9μm、シリコンの厚さ変化量は(100)面が約10.2μm、(110)面が約5.1μm、(111)面が約0.90μmであり、液室、流体抵抗部、ノズルとして精度の問題が発生する変化量であり、また(110)面のシリコン酸化膜は全て溶出しており、3/48の振動板が、薄くなったために振動に耐えられず破損していた。

[0151]

【発明の効果】

以上詳細且つ具体的な説明から明らかなように、請求項1から9に記載した構成によれば、インク中のアルカリ金属の含有量が800ppm以上であっても、ホスホニウムイオン、アセチレン系化合物、カチオン性化合物を含むことで、プリンタに使用される硼珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜の表面に吸着し留まるため、継続したガラスやシリコンの溶出を防止でき、プリンタの設計精度の低下によるインク滴の大きさや吐出速度の変化による画像品質の低下、吐出不良の発生、結合部の接合強度の低下による故障といった問題を防止し、またインクへのガラスやシリコン溶出による目詰まりを防止するインクを提供することができる。

請求項10から14に記載した構成によれば、インク中のアルカリ金属の含有量を700ppm以下でかつ、上記一般式(式1)で示されるホスホニウムイオン、アセチレン系化合物、カチオン性化合物を規定量以上含むことで、プリンタに使用されるガラス、シリコン及びシリコン酸化物等の溶出を抑制でき、プリンタの設計精度の低下によるインク滴の大きさや吐出速度の変化による画像品質の低下、吐出不良の発生、結合部の接合強度の低下による故障といった問題を防止し、またインクへのガラスやシリコン溶出による目詰まりを防止するインクジェット記録方法を提供することができる。

請求項15に記載した構成によれば、精密さが要求される液室部材のガラスやシリコン溶出を抑制できるので、液室容積が大きくなること無く所望の液室容積を維持することができるため、インク滴の大きさや吐出速度の変化による画像品質の低下、吐出不良の発生を防止するインクを提供することができる。

請求項16に記載した構成によれば、精密さが要求される流体抵抗部のガラスやシリコン溶出を抑制できるので、流体抵抗が変化すること無く所望の流体抵抗を維持することができるため、インク滴の大きさや吐出速度の変化による画像品質の低下や吐出不良の発生を防止するインクを提供することができる。

請求項17に記載した構成によれば、精密さが要求される振動板のガラスやシリコン溶出を抑制できるので、振動板の厚さが減少すること無く所望の振動板の厚さを維持することができるため、インク滴の大きさや吐出速度の変化による画像品質の低下や吐出不良の発生、振動板の破損を防止するインクを提供することができる。

請求項18に記載した構成によれば、精密さが要求されるノズルのガラスやシリコン溶出を抑制できるので、ノズルの径が拡大すること無く所望のノズル径を維持することができるため、インク滴の大きさや吐出速度の変化による画像品質の低下や吐出不良の発生を防止するインクを提供することができる。

また、請求項19に記載した構成によれば、精密さが要求される液室部材のガラスやシリコン溶出を抑制できるので、液室容積が大きくなること無く所望の液室容積を維持することできるため、インク滴の大きさや吐出速度の変化による画像品質の低下、吐出不良の発生を防止するインクジェット記録方法を提供することができる。

請求項20に記載した構成によれば、精密さが要求される流体抵抗部のガラスやシリコン溶出を抑制できるので、流体抵抗が変化すること無く所望の流体抵抗を維持することできるため、インク滴の大きさや吐出速度の変化による画像品質の低下や吐出不良の発生を防止するインクジェット記録方法を提供することができる。

請求項21に記載した構成によれば、精密さが要求される振動板のガラスやシ リコン溶出を抑制できるので、振動板の厚さが減少すること無く所望の振動板の 厚さを維持することできるため、インク滴の大きさや吐出速度の変化による画像 品質の低下や吐出不良の発生、振動板の破損を防止するインクジェット記録方法 を提供することができる。

請求項22に記載した構成によれば、精密さが要求されるノズルのガラスやシリコン溶出を抑制できるので、ノズルの径が拡大すること無く所望のノズル径を維持することできるため、インク滴の大きさや吐出速度の変化による画像品質の低下や吐出不良の発生を防止するインクジェット記録方法を提供することができる。

請求項23に記載した方法によれば、エッチング処理、サンドブラスト処理、 エキシマレーザー加工、ドリル加工方法により、精密さが要求される液室部材、 流体抵抗部、振動板、ノズルを加工することができるので、画像品質の低下、吐 出不良の発生の無いインクジェット記録方法を提供することができる。

請求項24から26に記載した構成によれば、このようにプリンタに使用されるガラスやシリコン及びシリコン酸化物の溶出を抑制でき、プリンタの設計精度の低下によるインク滴の大きさや吐出速度の変化による画像品質の低下、吐出不良の発生、結合部の接合強度の低下による故障といった問題を防止し、またインクへのシリコン溶出による目詰まりを防止するインクを収容した記録液カートリッジ、記録ユニット、記録装置が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の記録液を収容するインクカートリッジを搭載するシリアル型インクジェット記録装置の構成例を示す概略正面図。

【図2】

本発明における記録装置に装填する前のインクカートリッジの外観斜視図。

【図3】

本発明におけるインクカートリッジの正断面図。

【図4】

本発明の記録ヘッドと一体化された記録ユニットの外観斜視図。

【図5】

本発明のヘッド部全体の断面側面図。

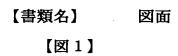
【符号の説明】

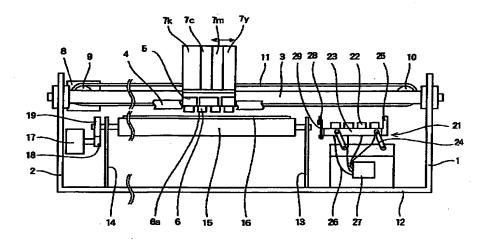
- 1 側板
- 2 側板
- 3 主支持ガイドロッド
- 4 主支持ガイドロッド
- 5 キャリッジユニット
- 6 ヘッド
- 6 a 吐出面 (ノズル面)
- 7 インクカートリッジ
- 7 c シアン色のインクカートリッジ
- 7 k ブラック色のインクカートリッジ
- 7m マゼンタ色のインクカートリッジ
- 7 y イエロー色のインクカートリッジ
- 8 主走査モータ
- 9 駆動プーリ(駆動タイミングプーリ)
- 10 従動プーリ (アイドラプーリ)
- 11 タイミングベルト
- 12 底板
- 13 サブフレーム
- 14 サブフレーム
- 15 搬送ローラ
- 16 用紙
- 17 副走査モータ
- 18 ギヤ
- 19 47
- 21 信頼性維持回復機構(サブシステム)
- 22 キャップ手段
- 23 ホルダ

- 24 リング部材
- 25 係合部
- 26 吸引チューブ
- 27 吸引ポンプ
- 28 ワイパブレード
- 29 ブレードアーム
- 30 記録ユニット
- 31 電極
- 32 ノズル
- 33 ヘッド
- 41 カートリッジ本体
- 42 インク吸収体
- 43 ケース
- 44 上蓋部材
- 45 インク供給口
- 46 シールリング
- 47 大気開放口
- 48 溝
- 49 インクタンク
- 50 キャップ部材
- 55 シール部材
- 71 第1基板
- 72 第2基板
- 72a 酸化膜
- 72b 単結晶シリコン基板(ウェハ)
- 73 第3基板
- 74 ノズル孔
- 75 振動板
- 76 液室

特2000-299728

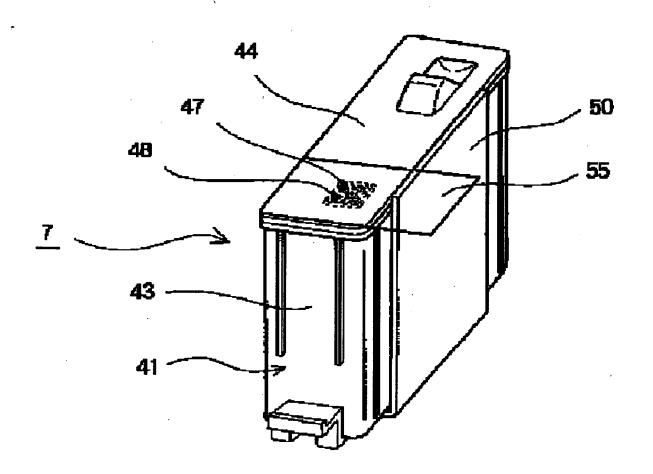
- 77 流体抵抗部
- 78 インクキャビティ
- 81 電極
- 82 絶縁膜
- 8 3 端子部
- 91 インク供給口
- 92 インク液滴
- 93 発振回路
- A 空間



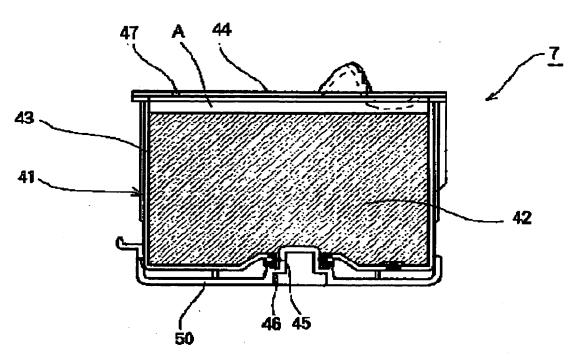


【図2】

1

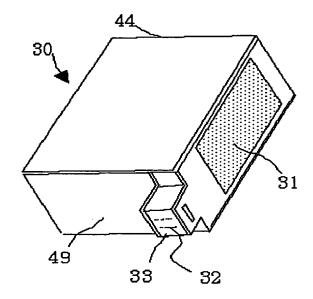


【図3】

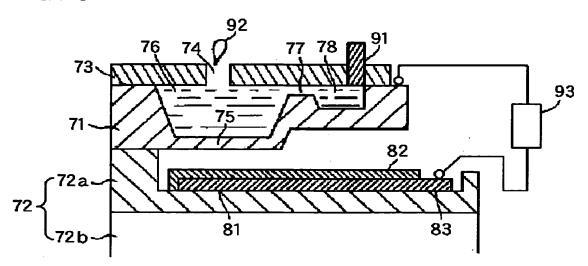


【図4】

13



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 インクと接する部材の少なくとも一部がガラス又は更にシリコン、シリコン酸化物のいずれかで形成されるインクジェットプリンタに用いるインクジェット記録用インクとして、インクと接するガラス、シリコン、シリコン酸化物の溶出を防止することにより、インク滴の大きさやインク滴の吐出速度の変化、吐出不良を防止し、かつインクの分散又は溶解安定性の優れたインクジェット記録用インクを提供すること。

【解決手段】 インクと接する部材の少なくとも一部が硼珪酸ガラス、ソーダ石 灰ガラス、感光性ガラス、単結晶シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、窒 化チタン膜、ジルコニウム膜、酸化チタン膜、窒化シリコン膜のいずれかで形成 されるインクジェットプリンタに用いるインクにおいて、インクに腐食防止剤を 含有し、かつ下記一般式 (式1)で表わされるホスホニウムイオンを含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

【化1】

(但し、式1において、Ra、Rb、Rc、Rdは炭素数1ないし4の直鎖状、 分岐状、環状アルキル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン化アルキル基、置換 または無置換のフェニル基を表し、X⁻は対イオンを表す。)

【選択図】 図5

出願人履歴情報

識別番号

[000006747]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名

株式会社リコー